

Cyclopropyldiazoniumionen und Cyclopropylkationen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Heinz Schütte

aus Kassel

Marburg 1966

Cyclopropyldiazoniumionen und Cyclopropylkationen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Heinz Schütte

aus Kassel

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



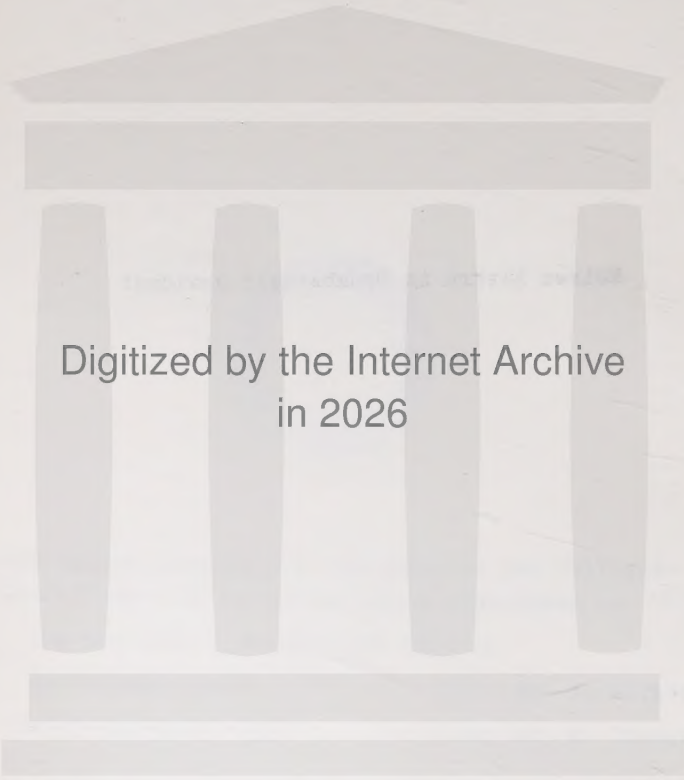
Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am 10.5.66

Tag der mündlichen Prüfung: 25.5.66

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Der Isomerisierungsmechanismus von Cyclopropylkationen	1
1.3. Cyclopropylsysteme in Solvolysreaktionen	4
1.4. Cyclopropylsysteme in Desaminierungsreaktionen	5
1.5. Deutung früherer Ergebnisse	7
1.6. Cyclopropylkationen aus Nitrosoharnstoffen	8
2. Alkalische Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoffen	15
2.1. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff mit Methylat in Methanol	15
2.2. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff mit Methylat in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner bei hoher Methylatkonzentration	18
2.3. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff mit Methylat in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner bei niedriger Methylatkonzentration	21
2.4. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff mit schwachen Basen in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner	26
2.5. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff in H_2O /Diglyme	33
2.6. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitroso- harnstoff und trans-2-Phenylcyclopropylnitro- soharnstoff in Methanol mit Methylat	47
2.7. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitroso- harnstoff und trans-2-Phenylcyclopropylnitro- soharnstoff in Methanol mit schwachen Basen	52

	Seite
2.8. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitroso- harnstoff und trans-2-Phenylcyclopropylnitro- soharnstoff in Methanol mit schwachen Basen in Gegenwart von LiBr	58
3. Zusammenfassung	60
4. Beschreibung der Versuche	62
4.1. Darstellung von Cyclopropylnitrosoharnstoff	62
4.2. Umsetzung des Cyclopropylnitrosoharnstoffs	64
4.3. Gaschromatographische Analyse	69
4.4. Vergleichssubstanzen	71
4.5. Darstellung von trans-2-Phenylcyclopropylni- trosoharnstoff	74
4.6. Darstellung von cis-2-Phenylcyclopropylnitro- soharnstoff	75
4.7. Umsetzung von cis- und trans-2-Phenylcyclo- propylnitrosoharnstoff	77
4.8. Gaschromatographische Analyse	78
4.9. Vergleichssubstanzen	80
5. Anhang. Belichtung von Cyclopropylazid	83
6. Literaturverzeichnis	85

1. Einleitung und Problemstellung.

1.1. Einleitung.

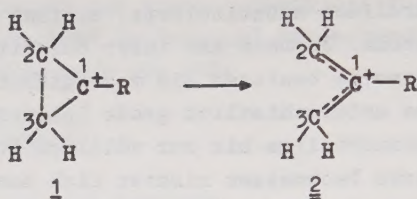
Carboniumionen sind dreifach substituierte, einfach positiv geladene Kohlenstoffatome. Je nach Art ihrer Substituenten und ihrer Darstellungsweise besitzen sie verschieden hohe Energie und damit eine unterschiedlich große Lebensdauer, die sich von Sekundenbruchteilen bis zur völligen Stabilität erstreckt. Die Art ihres Nachweises richtet sich nach der Dauer ihres Auftretens. So geschieht der Nachweis langlebiger oder völlig stabiler Carboniumionen mit spektroskopischen Mitteln oder durch Isolierung geeigneter Salze. Kurzlebige, wenig stabile Carboniumionen, wie sie bei vielen chemischen Reaktionen als Zwischenstufen auftreten, werden durch kinetische Messungen oder anhand ihrer Folgeprodukte charakterisiert. Trotz intensiver Bemühungen ist bis heute die Existenz des Cyclopropylkations noch nicht sicher nachgewiesen worden, da Cyclopropylsysteme leicht zu Allylsystemen isomerisieren.

Der Beweis für das intermediäre Auftreten des Cyclopropylkations wäre unter folgenden Gesichtspunkten zu führen: Das Cyclopropylkation müßte in einer Reaktion erzeugt werden, deren Verlauf über Carboniumionen aufgrund experimenteller Ergebnisse an anderen Systemen gesichert ist. Das entstandene Kation müßte mit geeigneten Reaktionspartnern in unveränderter Struktur abgefangen werden. Falls das Cyclopropylkation nicht abgefangen werden kann, sollte die Ringöffnung den Regeln einer von Woodward aufgestellten Hypothese folgen. In dieser Arbeit soll versucht werden, den Nachweis von Cyclopropylkationen zu erbringen.

1.2. Der Isomerisierungsmechanismus von Cyclopropylkationen.

Der Mechanismus der Isomerisierung von Cyclopropylsystemen¹⁾ ist in Schema I anhand des Cyclopropylkations (1) dargestellt.

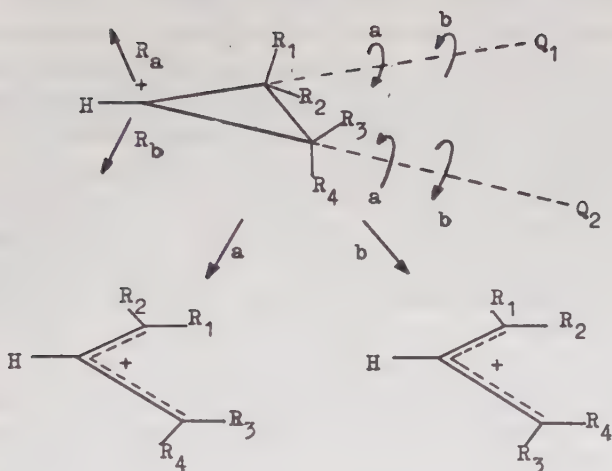
Schema I.



Dabei wird die Bindung C_2-C_3 des Cyclopropylkations gelöst. Es entsteht ein Allylkation (2), das zu den Reaktionsendprodukten weiterreagiert. Das Carboniumkohlenstoffatom C_1 der Ausgangsverbindung wird zum mittelständigen C-Atom des Allylkations. Ein Beweis für die Richtigkeit dieses Mechanismus sind Ergebnisse von Corey¹⁾ und De Puy²⁾, die an C_1 substituierte Cyclopropane ($R=D, R=Ar$) zur Reaktion brachten. Bei den Endprodukten war der Substituent am mittleren C-Atom des Allylgerüsts lokalisiert.

Eine weitere interessante Frage besteht in Bezug auf die Ringöffnung des Dreirings. Bei der Umlagerung in das Allylsystem müssen sterische Umordnungen der beteiligten Atome stattfinden. Dies wird verdeutlicht in Schema II.

Schema II.



In den Allylkationen liegen alle Atome in einer Ebene³⁾. Die aus der Ebene des Cyclopropylkations herausragenden Substituenten R_1, R_2, R_3 und R_4 müssen sich bei der Isomerisierung zum Allylkation um die Achsen Q_1 und Q_2 in die Ebene des Allylkations drehen. Nach einer Hypothese von Woodward⁴⁾, Longuett-Higgins⁵⁾ und Fukui⁶⁾, die auf quantenmechanischen MO-Berechnungen beruht und durch zahlreiche experimentelle Ergebnisse gesichert scheint²⁾⁴⁾⁷⁾, kann diese Drehung im Falle der Isomerisierung des Cyclopropylkations zum Allylkation nur gegenläufig - unter "Disrotation" - stattfinden. Es kann also nur die Drehrichtung a mit Reaktionsweg a oder Drehrichtung b mit Reaktionsweg b ablaufen. Eine Drehung um die beiden Achsen Q_1 und Q_2 im gleichen Uhrzeigersinn - "Conrotation" - ist verboten. Welche der beiden Möglichkeiten der Disrotation, Weg a

oder b, zur Isomerisierung führt, hängt bei Ungleichheit der Substituenten R_1, R_2, R_3 und R_4 gewöhnlich von sterischen Faktoren ab. Diese Freiheit in der Wahl der Richtung der Disrotation besteht jedoch nur beim freien Kation. Denn eine weitere Aussage dieser Hypothese ist folgende: Geschieht die Ablösung eines Substituenten synchron mit der Ringöffnung, so ist die Richtung der Disrotation festgelegt. Dabei kann naturgemäß kein Kation als Zwischenstufe auftreten. Verläßt der austretende Substituent das Molekül in Richtung R_a , so ist nur Weg a möglich, tritt der Substituent in Richtung R_b aus, reagiert das Molekül über Weg b weiter. Ist der Cyclopropanring geeignet substituiert, etwa $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4 \neq H$, so geht bei einer Synchronreaktion demnach aus einem cis-Cyclopropylderivat über Weg b ein cis-Allylkation, aus einem trans-Cyclopropylderivat über Weg a ein trans-Allylkation hervor. Tritt hingegen die Isomerisierung auf der Stufe des Kations ein, so sind sowohl für trans- als auch für cis-Cyclopropylderivate die gleichen Reaktionsprodukte zu erwarten, da für beide geometrischen Isomeren das gleiche Kation als Zwischenstufe auftritt. Da von den entstehenden Allylkationen die trans-Form die thermodynamisch stabilere ist, sollte in diesem Fall eine Disrotation zur trans-Form bevorzugt sein. Dieser Umstand erlaubt, wie anfangs erwähnt, eine Entscheidung über das intermediäre Auftreten eines Kations, selbst wenn es nicht abgefangen werden kann.

1.3. Cyclopropylsysteme in Solvolysereaktionen.

Mit Hilfe der oben diskutierten Gesichtspunkte können wir nun kurz die bisher unternommenen Versuche zur Erzeugung von Cyclopropylkationen auf ihren Erfolg hin prüfen. Wie die Literatur zeigt, wurden dabei zwei Wege eingeschlagen, die Solvolyse und Desaminierung. Schema III verdeutlicht den allgemeinen Ablauf einer Solvolyse.

Schema III.

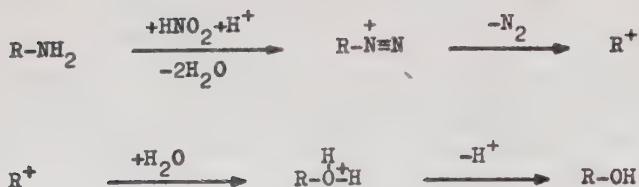


Von Solvolysereaktionen ist bekannt, daß in ihrem Verlauf unter geeigneten Bedingungen Carboniumionen als Zwischenstufe auftreten.⁸⁾⁹⁾ Alle bisher in der Literatur beschriebenen Solvolysereaktionen geeigneter Cyclopropylderivate haben in einer Hinsicht das gleiche Ergebnis. Es konnten in keinem Fall Reaktionsprodukte isoliert werden, die noch eine intakte Dreiringstruktur aufwiesen. Stets trat Isomerisierung zu den entsprechenden Allylderivaten ein.²⁾¹⁰⁾⁻¹⁷⁾ Es stellt sich die Frage, ob bei der Isomerisierung die Woodwardregel befolgt wurde. Die Unterschiede in der Solvolysengeschwindigkeit von cis- und trans-2-Phenylcyclopropyltosylat, sowie von exo- und endo-7-Chlornorcaran machen wahrscheinlich, daß diese Solvolysen als Synchronreaktionen ablaufen. Beziehungen zwischen der Stereochemie der Ausgangs- und Endprodukte sind bisher nicht hergestellt worden.²⁾¹⁶⁾

1.4. Cyclopropylsysteme in Desaminierungsreaktionen.

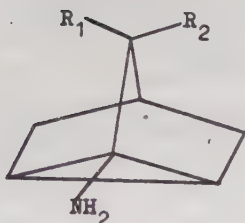
Die Nitrosierung aliphatischer Amine mit HNO_2 in saurer wässriger Lösung oder in Eisessig führt - wie die Nitrosierung aromatischer Amine - zu einem Diazoniumion, welches aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität in molekularen Stickstoff und in ein Carboniumion zerfällt¹⁾¹⁸⁾⁻²²⁾. Mit dem Lösungsmittel als nucleophilem Reaktionspartner entstehen hieraus die Endprodukte. Schema IV zeigt den allgemeinen Reaktionsablauf einer Desaminierungsreaktion in Wasser.

Schema IV.



Verschiedene Cyclopropylamine, die dieser Reaktion unterworfen wurden, ergaben als einzige isolierbare Reaktionsprodukte die entsprechenden Allylderivate²³⁾⁻²⁶⁾. Bei keiner der Reaktionen wurde ein Cyclopropylderivat gefunden. Da über die Stereoisomerie der Produkte keine Angaben bestehen, kann aufgrund der Woodwardregel keine Entscheidung über das Auftreten eines Cyclopropylkations getroffen werden. Einen anderen Verlauf nehmen folgende Reaktionen: Die Desaminierung des 1-Aminonortricyclens (Schema V, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) in Wasser und Eisessig²⁷⁾, sowie die Desaminierung des 1-Amino-apotricyclens (Schema V, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$) in Wasser²⁸⁾ liefert die entsprechenden 1-Hydroxy- und 1-Acetoxytricyclenprodukte. Eine weitere Ausnahme bildet die Desaminierung von 3'-Amino-1:2-cyclopropanoacenaphten zum 3'-Chlorprodukt in konzentrierter Salzsäure. Der Autor selbst spricht von einer "glücklichen" Reaktion.¹⁷⁾

Schema V.



1.5. Deutung früherer Ergebnisse.

Die Solvolyse von Cyclopropylderivaten ergibt vermutlich keine Cyclopropylkationen als Zwischenstufe. Während andere Systeme unter ähnlichen Bedingungen durchaus nachweisbar über die Stufe eines Carboniumions reagieren⁸⁾⁹⁾, weicht das Cyclopropylsystem dieser Stufe durch Isomerisierung aus²⁾. Daraus muß man schließen, daß das Cyclopropylkation nur schwer erzeugt werden kann. Parallel mit dieser Auffassung geht die Beobachtung, daß Cyclopropylderivate sowohl in S_N1 - als auch in S_N2 -Reaktionen äußerst träge reagieren.¹⁰⁾⁻¹⁶⁾ Aufgrund dieser Ergebnisse wird dem Cyclopropylkation ein außergewöhnlich hoher Energieinhalt zugeschrieben, der für seine thermodynamische Instabilität verantwortlich sein soll. Dabei sind als theoretische Begründungen eine abnorme Winkelspannung (I-strain)²⁹⁾, Zunahme des Doppelbindungscharakters der C-C-Bindungen im Dreiring durch Wechselwirkung mit Orbitalen der Substituenten³⁰⁾, ein Übergangszustand mit teilweise geöffnetem Dreiring²⁾³¹⁾ und starke Ladungsdelokalisation¹³⁾ angenommen worden.

Während Cyclopropylkationen in Solvolysereaktionen aus den erwähnten Gründen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht erzeugt werden können, ist ein positiver oder negativer Beweis für das Entstehen von Cyclopropylkationen aus Cyclopropyldiazoniumionen noch nicht erbracht worden. Bei den bisher durchgeführ-

ten Versuchen wirkte sich störend aus, daß die als Reaktionsprodukte zu erwartenden Cyclopropanole unter den angewandten Bedingungen unbeständig sind³²⁾ und so im Falle ihres Entstehens nicht nachgewiesen werden können.

Ferner stand den eventuell auftretenden Cyclopropylkationen als Reaktionspartner lediglich das schwach nucleophile Lösungsmittel gegenüber, sodaß aufgrund einer zu langsamen Substitution eine Isomerisierung des instabilen Cyclopropylkations stark begünstigt war.

Fassen wir die Ergebnisse zusammen:

1. Aufgrund experimenteller Ergebnisse muß man dem Cyclopropylkation eine außergewöhnliche Umlagerungstendenz zuschreiben.
2. In Solvolysereaktionen tritt das Cyclopropylkation nicht als Zwischenstufe auf.
3. Bei Desaminierungsreaktionen liegen keine verlässlichen Ergebnisse vor. Ursache hierfür ist die Methodik der bisher durchgeführten Untersuchungen.

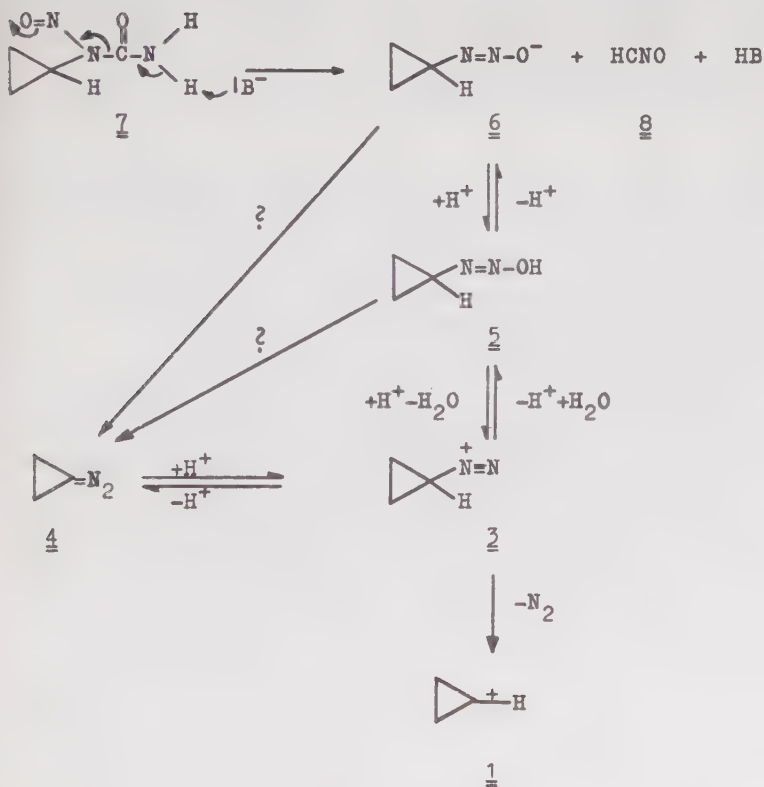
1.6. Cyclopropylkationen aus Nitrosoharnstoffen.

Nachdem die Problematik der Erzeugung von Cyclopropylkationen kurz aufgezeigt ist, können wir die günstigsten Bedingungen für einen Nachweis des Cyclopropylkations auswählen. Da das Cyclopropyliumion höchst instabil und kurzlebig ist, muß ihm eine hohe Konzentration nucleophiler Reaktionspartner gegenüberstehen, um ein Abfangen vor der Isomerisierung zu ermöglichen. Dabei sollen die entstehenden Cyclopropylderivate unter den Reaktionsbedingungen stabil sein. Geeignet für diese Forderungen sind als nucleophile Reaktionspartner Chlorid, Bromid, Jodid, Azid und Alkoholat. HN_3 und CH_3OH sind nur schwache Säuren. Um ihre Anionen in hoher Konzentration vorzulegen, ist es daher nötig, im alkalischen Bereich zu arbeiten.

Es stellt sich nun das Problem, im alkalischen Milieu Cyclo-

propylkationen zu erzeugen. Ich wählte dazu die alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (7). Diese Methode ist allgemein gebräuchlich zur Darstellung von aliphatischen Diazoverbindungen.¹⁸⁾³³⁾³⁴⁾ Warum ich eine Möglichkeit sah, hierbei zu Kationen zu gelangen, soll kurz erläutert werden. In Schema VI ist der Reaktionsablauf für den Cyclopropylnitrosoharnstoff formuliert.

Schema VI.



Über den Ablauf dieser Reaktion war bis vor kurzem noch wenig bekannt, obwohl sie präparativ häufig angewandt wird. Wir wollen zunächst die Schritte der Reaktion betrachten, deren Mechanismus durch Experimente gesichert scheint. Durch den Angriff einer Base wird ein Proton der Amidogruppe des Nitrosoharnstoffs (7) abgelöst, wobei 7 in ein Diazotat-Ion (6) und Cyansäure (8) zerfällt.¹⁸⁾³⁵⁾ Dabei kann das Diazotat unter geeigneten Bedingungen als Zwischenstufe gefaßt und als Salz isoliert werden.³⁶⁾ Kürzlich gelang es, 2,2-Diphenylcyclopropyldiazotate aus der Reaktion des entsprechenden Nitrosoharnstoffs mit einer Base zu isolieren. Das Diazotat ergab, wenn es wieder zur Reaktion gebracht wurde, dieselben Reaktionsprodukte wie der Nitrosoharnstoff.³⁷⁾ Somit darf man annehmen, daß auch andere Cyclopropylnitrosoharnstoffe bei der Reaktion mit Basen über die Zwischenstufe des Diazotats reagieren.

Als weitere Tatsache steht fest, daß allgemein in alkalischem Milieu aus der Stufe des Diazotats die Diazoverbindung, soweit sie beständig ist, als Endprodukt hervorgeht.¹⁸⁾³³⁾³⁴⁾

Aliphatische Diazoverbindungen sind im allgemeinen recht unbeständig. Ihre Stabilität ist abhängig von der Art des aliphatischen Restes.¹⁸⁾ Aufgrund ihrer Mesomerie ist das α -Kohlenstoffatom der Diazoverbindungen mehr oder weniger nucleophil. Das Ausmaß dieser Nucleophilie hängt naturgemäß wiederum von der Art der Substituenten ab. Durch Säuren wird die Diazoverbindung folglich protoniert und man gelangt zu dem entsprechenden aliphatischen Diazoniumion, der gleichen Zwischenstufe, wie sie bei den weiter oben beschriebenen Desaminierungsprozessen auftritt. Aliphatische Diazoniumionen sind äußerst instabile Moleküle, deren experimenteller Nachweis noch nicht sicher vorliegt.²²⁾ Sie spalten spontan molekularen Stickstoff ab und gehen in ein Carboniumion über, in unserem Falle in das Cyclopropylkation (1). Die Ablösung der N_2 -Molekel, die im Diazoniumion durch die Anordnung ihrer Bindungselektronen schon weitgehend vorgebildet ist, erfolgt irreversibel und erfordert nur eine geschätzte Aktivierungsenergie

von 3-5 Kcal/Mol. Es ist dies die eleganteste und übersichtlichste Art zur Erzeugung von Carboniumionen neben der Desaminierung.¹⁸⁾ Eine zweite Möglichkeit zur Weiterreaktion eines Diazoniumions besteht in der Abspaltung eines Protons in Umkehrung der Bildungsweise. Da die Diazoverbindung als Base, das Diazoniumion als Säure fungiert, also ein Säure-Base-Gleichgewicht vorliegt, ist die Lage des Gleichgewichts von dem pK-Wert der Säure Diazoniumion und von der Protonenkonzentration des Mediums abhängig. Dieser Umstand ermöglicht es, bei der Spaltung der Nitrosoharnstoffe in stark alkalischem oder gar protonenfreiem Milieu thermisch beständige Diazoverbindungen zu isolieren, da das Gleichgewicht weitgehend zugunsten der Diazokomponente verschoben ist.

Wie ist es aber, wenn die gesuchte Diazoverbindung instabil ist?

Jones hat versucht, verschiedene Diazocyclopropane bei Abwesenheit von Protonen darzustellen. Aber selbst bei sehr tiefen Temperaturen konnten jeweils nur die entsprechenden Allene isoliert werden, die Diazoverbindungen waren nicht zu fassen.³⁸⁾⁻⁴⁰⁾ Das bedeutet, daß Diazocyclopropane höchst instabil sind. Es gelang Jones jedoch, Diazocyclopropane mit Fumarsäure-ester als Pyrazolinderivate abzufangen und so ihre Existenz als Zwischenstufe nachzuweisen. Wir können also erwarten, daß wir 4 bei der alkalischen Spaltung von 7 intermediär erhalten. Während 4 in Abwesenheit von Protonen fast quantitativ Allen ergibt, sollte im protischen Milieu auch ein Gleichgewicht mit 3 vorliegen, sodaß durch Eliminierung von N_2 aus 3 ein Cyclopropylkation entstehen kann. Berechtigung zu dieser Annahme gibt die Tatsache, daß relativ beständige, isolierbare Diazoverbindungen in Methanol noch bei hoher Konzentration an Methylat protoniert werden. Das Gleichgewicht ist also noch spürbar nach 3 hin verschoben.²²⁾ Der Vorteil der hier beschriebenen Anordnung ist klar. 7 wird in alkalischem Milieu gespalten, das Voraussetzung für den Nachweis von 1 bildet. Wir erhalten die äußerst instabile Diazoverbindung (4) in situ.

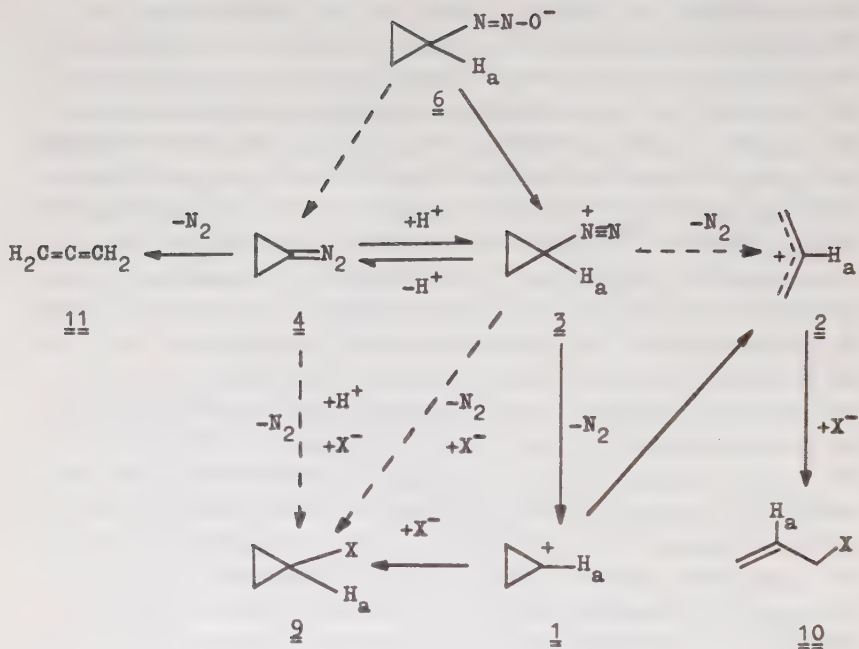
Ohne daß 4 isoliert und mit Säure umgesetzt werden muß, hat es die Möglichkeit, unter den gewählten Bedingungen protoniert zu werden und zum Cyclopropylkation (1) weiterzureagieren. Alle Schritte der Reaktion laufen dabei in dem geforderten, alkalischen Milieu ab.

Wir wollen nun noch einmal genauer auf den Reaktionsmechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen eingehen. Wir hatten festgestellt, daß ein Diazotat (6) als Zwischenstufe auftritt, aus dem in stark alkalischem Milieu eine Diazoverbindung (4) hervorgeht. Die Möglichkeiten wie 4 aus 6 hervorgehen kann, sind in Schema VI aufgezeigt. Dabei muß bemerkt werden, daß bisher keiner der möglichen Wege experimentell bewiesen ist. 4 könnte direkt aus 6 oder 5 entstehen. Beide Reaktionsschritte sind nicht ganz plausibel, werden aber in einigen modernen Lehrbüchern vertreten.⁴¹⁾ Ist diese Reaktionsfolge verwirklicht, so müßte 3, wie ursprünglich geschildert, durch Protonierung aus 4 erzeugt werden. Von mehreren Autoren¹⁸⁾⁴²⁾ wird jedoch eine Reihe von Säure-Basen-Gleichgewichten als Reaktionsweg von 6 zu 4 vorgeschlagen. Das Diazotat wird zum Diazoniumhydroxyd (5) protoniert und geht unter Aufnahme eines weiteren Protons und Abspaltung von Wasser in das Diazoniumion (3) über, das zu 4 deprotoniert wird. Bei einem solchen Reaktionsweg tritt das Diazoniumion (3) bereits als Vorstufe von 4 auf und muß nicht erst aus 4 durch Protonierung erhalten werden. Dieser Umstand ist für die folgenden Untersuchungen äußerst wichtig. Wenn wir mit Hilfe der Woodward-Regel entscheiden wollen, ob ein Allylderivat aus einem Cyclopropylkation oder einem Cyclopropyldiazoniumion hervorgegangen ist, muß die Konfiguration des letzteren bekannt sein. Wir gehen dabei von cis- und trans-2-substituierten Cyclopropylnitrosoharnstoffen als Ausgangsmaterial aus. Wenn nun das Diazoniumion aus dem Diazotat über die Stufe 5 entsteht, so erhalten wir aus einem cis-substituierten Cyclopropylnitrosoharnstoff ein cis-Cyclopropyldiazoniumion, aus einem trans-substituierten Cyclopropylnitrosoharnstoff ein trans-Cyclopro-

pyldiazoniumion. Das α -C-Atom des Cyclopropylsystems ist bei diesem Reaktionsweg vom Ausgangsmaterial bis zum Diazoniumion immer tetragonal, eine Isomerisierung ist nicht möglich. Die geometrische Isomerie ist also vom Ausgangsprodukt bis zu der entscheidenden Zwischenstufe gewahrt. Die Anwendung der Woodward-Regel ist möglich. Geht aber das Diazoniumion aus der Diazoverbindung hervor, so ist diese Zwischenstufe sowohl für cis- als auch für trans-Cyclopropylderivate gleich, so daß aus cis- und trans-substituierten Cyclopropylderivaten das gleiche Diazoniumion oder ein gleiches Gemisch von Diazoniumionen hervorgeht. Dann erlaubt die Anwendung der Woodward-Regel naturgemäß keine Rückschlüsse auf die isomerisierende Zwischenstufe, denn auf diese Weise ergeben sowohl cis- als auch trans-substituierte Cyclopropylnitrosoharnstoffe von vornherein das gleiche Isomerenverhältnis und täuschen so das Vorliegen eines Cyclopropylkations als Zwischenstufe vor. Dies ist ebenfalls der Fall, wenn zwar das Diazoniumion primär aus dem Diazotat entsteht, sich dann aber das Gleichgewicht mit der Diazoverbindung schneller einstellt als die Eliminierung von N_2 zum Kation stattfindet. Auch hier würde eine mehr oder weniger vollständige Isomerisierung der cis-trans-Derivate auf der Stufe der Diazoverbindung eintreten. Diese für uns so wichtige Frage, welcher der beiden Reaktionswege beschritten wird, oder mit anderen Worten, ob das Diazoniumion (3) als Vorstufe der Diazoverbindung (4) bei der alkalischen Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff auftritt, müssen wir daher zu beantworten versuchen.

Nachdem der Weg zu den Zwischenstufen 1, 3 und 4 skizziert ist, soll nun die Bildung der Endprodukte erörtert werden. Die Reaktionswege sind in Schema VII wiedergegeben.

Schema VII.



Wie oben erläutert wurde, ist es noch nicht klar, ob 3 oder 4 primär aus 6 hervorgeht. Auf jeden Fall ist ein Gleichgewicht zwischen 3 und 4 möglich.¹⁸⁾ Als Reaktionsprodukte können bei dieser Versuchsanordnung theoretisch Cyclopropylderivate (9), Allylderivate (10) und Allen (11) entstehen. Allen geht dabei, wie weiter oben ausführlich beschrieben wurde, aus der Diazoverbindung (4) hervor. Cyclopropylderivate (9) können als Vorstufe 1, 3 und 4 haben. 1 hat als einzige denkbare Vorstufe

das Diazoniumion 3. Wird 1 nucleophil substituiert, ehe es isomerisiert, so erhalten wir 9. Ebenso wäre es denkbar, daß die Diazoniumgruppe in 3 direkt nucleophil substituiert würde. Dieses wäre die zweite Möglichkeit für das Entstehen von 9. Eine dritte Möglichkeit ergibt sich aus der Reaktion von 4 mit dem Molekül HX, die ebenfalls zu 9 führt. Das Allylkation (2) und damit die Allylderivate (10) können aus 3 und 1 hervorgehen. Isomerisiert 1, ehe es substituiert wird, so erhält man 2. Isomerisiert 3 synchron mit der Abspaltung von N₂, dann entsteht ebenfalls 2. Wie Schema VII zeigt, ist also eine Fülle von Variationsmöglichkeiten für das Entstehen der Reaktionsprodukte 9 und 10 gegeben.

Zusammenfassend kommen wir zu folgendem Ergebnis:

1. Neben dem als instabil erkannten Cyclopropylkation (1) treten bei unserer Versuchsanordnung zwei weitere, höchst instabile Zwischenstufen auf, das Cyclopropyldiazoniumion (3) und das Diazocyclopropan (4), die wahrscheinlich in einem Gleichgewicht miteinander stehen.
2. Der Entstehungsmechanismus dieser beiden Vorstufen aus dem Cyclopropyldiazotat (6) ist noch ungeklärt.
3. Eine Klärung von Punkt 2. ist wichtig für die Anwendung der Woodward-Regel auf eine Isomerisierung des Cyclopropylsystems zum Allylsystem.
4. Eine Reihe von Möglichkeiten für das Entstehen der Reaktionsprodukte muß unterschieden werden.

2. Alkalische Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoffen.

2.1. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) mit Methylat in Methanol.

Da eine Protonierung des Diazocyclopropans (4) in Methanol zu erwarten war, wurde 7 in Methanol mit Methylat umgesetzt. Bei Versuchen ohne Zugabe zusätzlicher nucleophiler Reaktionspartner waren als Reaktionsprodukte Allen (11), Cyclopropylmethylläther (12) und Allylmethylläther (13) zu erwarten. 12

und 13 sind die Reaktionsprodukte der Zwischenstufen 1, 2, 3 und 4 mit Methylat bzw. Methanol.

Eine methanolische Lösung von 7 tropfte langsam zu einer gut gerührten Lösung von 2 Äquivalenten Methylat in Methanol. Dabei trat rasche Entfärbung der gelben Lösung ein und es entwickelte sich Stickstoff. Bei dieser und allen weiteren im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen wurde in Probeansätzen die Gasentwicklung gemessen. Sie betrug 80-120% d.Th. Alle Umsetzungen wurden bei 20° durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Umsetzung von 7 in Methanol mit Methylat und einen entsprechenden Versuch in Äthanol.

Tabelle 1.

Zugabe von Cyclopropylnitrosoharnstoff in CH_3OH zu $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}^-$ (2 Äquivalente).

Ansatz	Alkohol	Kation ^{a)}	<u>12</u> ^{b)}	<u>13</u> ^{b)}	<u>12</u> / <u>13</u>	Ausbeute ^{c)}
15	CH_3OH	Li	86	14	6,1	30-40
16	CH_3OH	Na	83	17	4,9	30-40
17	CH_3OH	K	83	17	4,9	30-40
14 ^{d)}	CH_3OH	Li	39	61	0,64	30-40
31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Na	56 ^{e)}	44 ^{e)}	1,3	30-40

a) Kation des Alkoholats,

b) Relativausbeuten in %,

c) Gesamtausbeute in %,

d) Umsetzung unter Zusatz von 2m LiClO_4 ,

e) Diese beiden Produkte sind Äthyläther.

In Ausbeuten von 30-40 % entstanden Cyclopropylmethyläther (12)

und Allylmethyläther (13). Daneben waren sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase beträchtliche Mengen Allen (11) nachzuweisen, dessen Menge quantitativ nicht genau ermittelt werden konnte. Halbquantitative Schätzungen ergaben 10 bis 25 % Ausbeute. Damit stand zunächst fest, daß die Reaktion in der erwarteten Weise ablief. Der Allyläther (10) kann lediglich aus 3 direkt oder über die Zwischenstufe 1 entstehen. (Schema VII) Aufgrunddessen kann man schliessen, daß 3 oder 1 oder beide als Zwischenstufe bei der Reaktion auftreten. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse von Ansatz 14 mit 2m LiClO₄. Während das Verhältnis 12/13 bei den Umsetzungen ohne LiClO₄ bei 5-6 lag, fiel der Quotient bei Ansatz 14 auf 0,64. Die Erklärung hierfür ist folgende:

ClO₄⁻-Ionen sind äußerst schwach nucleophil, vermögen also mit Carbonium- oder Diazoniumionen nicht unter Substitution zu reagieren, während nucleophile Anionen mehr oder weniger schnell mit den entsprechenden Kationen eine Bindung eingehen. Sind ClO₄⁻-Ionen während der Reaktion vorhanden, so können diese den Kationen 1 oder 3 als Gegenion zur Verfügung stehen, ohne daß eine Substitution eintritt. Die Lebensdauer und damit die Möglichkeit einer Isomerisierung des Kations wird erhöht. Damit sprechen diese Ergebnisse ebenfalls für eine Isomerisierung zum Allylsystem auf der Stufe der Kationen 1 oder 3. Gleichzeitig deutet dieser Befund daraufhin, daß 9 zumindest zum Teil aus der gleichen Vorstufe hervorgeht wie 10. Durch verstärkte Isomerisierung von 3 oder 1 zu 2 sinkt die Ausbeute an 9 ab. Ob und inwieweit 9 aus 4 hervorgeht, ist aufgrund dieser Versuche naturgemäß nicht zu entscheiden.

Das Verhältnis 12/13 war für alle eingesetzten Kationen ziemlich konstant 5-6. Das bedeutet, daß die Kationen keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf und die Produktverteilung haben.

Ein entsprechender Ansatz wurde in Äthanol/Äthylat durchgeführt. Hier wurden als Reaktionsprodukte Cyclopropyl- und Allyläthyläther nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf entspricht also der

Umsetzung in Methanol. Das Verhältnis Cyclopropyläther/Allyl-äther = 1.3 wich allerdings von dem in Methanol/Methylat erhaltenen ab. Eine Erklärung für diese Abweichung kann nicht gegeben werden.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammen:

1. Die Umsetzungen ergeben die erwarteten Produkte 9, 10 und 11.
2. Das Auftreten von 10 macht die Zwischenstufen 1 oder 3 oder beide wahrscheinlich.
3. 9 entsteht wahrscheinlich aus 1 oder 3, ein Entstehen aus 4 ist jedoch nicht ausgeschlossen.
4. Die verschiedenen Alkalkationen Li^+ , Na^+ , K^+ haben keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf.

2.2. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) mit Methylat in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner bei hoher Methylatkonzentration.

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus wiederholte ich die Umsetzungen von 7 in Methanol unter Anwesenheit nucleophiler Anionen. Diese wurden der methanolischen Lösung in Form ihrer Alkalisalze (MX) zugesetzt, wobei die Kationen dieser Salze mit denen des Methylats identisch waren. Dabei war sowohl die zugetropfte methanolische Lösung von 7 als auch die vorgelegte methanolische Methylatlösung 2-molar an MX. Eine Ausnahme bildete die Umsetzung mit LiN_3 . Hier war LiN_3 nur in der vorgelegten Methylatlösung vorhanden. Nach Zugabe der Hälfte der Lösung von 7 war die Reaktionslösung 2-molar an LiN_3 . Zu Anfang der Reaktion lag bei dieser Umsetzung ein Teil des LiN_3 als Suspension vor. Während der Reaktion wurde die Lösung klar. Eine weitere Ausnahme bildete Ansatz 119. Als Base wirkte hier Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Diese Umsetzung sollte einen eventuellen Einfluß des Kations auf den Reaktionsablauf anzeigen.

Als Reaktionsprodukte waren bei diesen Ansätzen neben 11, 12 und 13 die Cyclopropylderivate (9) und die Allylderivate (10)

der zugesetzten Anionen zu erwarten.

Tabelle 2.

Zugabe von Cyclopropylnitrosoharnstoff in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{MX}$ (2m)
zu $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}^-$ (2Äquivalente) + MX (2m).

Ansatz	MX	<u>12</u> ^{a)}	<u>13</u>	<u>12/13</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>9/10</u>	<u>9+10/</u> <u>12+13</u>	Aus- ^{b)} beute
51	LiCl	3	1	3	2	3	0,7	1,3	9
11	LiBr	8	11	0,73	12	12	1,0	1,3	43
50	NaJ	7	2	4	23	8	2,9	3,4	40
12	LiN_3	5	1	5	18	1	18	3,2	25
119 ^{c)}	LiN_3	3	1	3	17	1	17	4,5	22

a) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Absolutausbeuten in %.

b) Gesamtausbeute in %.

c) Die Base war hier Benzyltrimethylammoniumhydroxid.

Wie die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse zeigen, entstanden auch die Substitutionsprodukte der zugesetzten nucleophilen Anionen, neben den Äthern und Allen, das bei allen Versuchen mit 7 in wechselnden Mengen nachgewiesen werden konnte. Offensichtlich besitzen die kationischen Zwischenstufen eine genügend große Lebensdauer, um einen Austausch ihrer Anionen zu überstehen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die auftretenden Kationen frei vorliegen. Dafür spricht auch die Änderung des Verhältnisses 9+10/12+13. Dieses steigt mit der Nucleophilie der eingesetzten Anionen an. Daraus darf man auf eine gewisse Selektivität der kationischen Zwischenstufen schließen. Ob 2 aus 1 oder 3 entsteht, ist auch nach diesem

Versuch nicht zu entscheiden.

Die Frage nach der Vorstufe der Cyclopropylderivate bleibt ebenfalls noch ungeklärt. Nach Tabelle 1 war die Möglichkeit gegeben, daß 12 aus einem durch Anlagerung von Methanol an die Diazoverbindung (4) gebildeten Ionenpaar hervorging. Nach Tabelle 2 entstanden jedoch auch Cyclopropylchlorid, -bromid und -jodid. Dieser Befund spricht für eine Reaktion der nucleophilen Anionen mit 1 oder 3. Da die Halogenide auf jeden Fall als Anionen vorliegen, wird eine Reaktion mit der Diazoverbindung, wie sie oben formuliert wurde, unwahrscheinlich. Man kann sich schlecht einen Angriff eines Anions auf die nucleophile Diazoverbindung vorstellen. Für 1 oder 3 als Vorstufe von 9 spricht ebenfalls der Anstieg des Quotienten $\frac{9}{10}$ mit steigender Nucleophilie des Anions. Diese Tatsache läßt sich so erklären, daß mit steigender Nucleophilie der Anionen eine raschere Substitution von 1 oder 3 eintritt und so die Isomerisierung dieser Zwischenstufen zurückgedrängt wird.

Bei der Auswertung des Quotienten $\frac{9}{10}$ bzw. der Ausbeuten von 10 muß beachtet werden, daß die Produkte 10 unter den Reaktionsbedingungen eine Sekundärreaktion eingehen können. So entstand bei einem Blindversuch, bei dem Allylbromid in Methanol + LiBr (2m) + Methylat (2Äquivalente) unter den oben geschilderten Reaktionsbedingungen behandelt wurde, 13 % Allylmethyläther. Daher sind die Ausbeuten von 10 nicht ganz verläßlich.

Unter den Reaktionsbedingungen völlig beständig sind dagegen die Cyclopropylderivate 9. Aus diesem Grund bleibt trotz der Unsicherheit in den Ausbeuten von 10 die Vermutung bestehen, daß 9 aus 1 oder 3 hervorgeht, denn die Ausbeuten von 9 steigen ebenfalls - und zwar beträchtlich - mit der Nucleophilie der Anionen an.

Die Ergebnisse von Ansatz 12 fallen aus dem Rahmen der anderen

Resultate. Während die Ausbeuten an 9 in der gleichen Größenordnung liegen wie bei den anderen Ansätzen, entsteht kaum Allylazid. Eine Erklärung hierfür kann zunächst nicht gegeben werden. Wie Tabelle 2 zeigt, sind die Ergebnisse aus 12 und 119 praktisch identisch, die Base hat keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Die unterschiedlichen Ausbeuten von 12 und 13 führe ich auf Verluste dieser leicht flüchtigen Substanzen zurück, die hier sowieso nur in geringen Ausbeuten entstehen. Dafür spricht auch die äußerst geringe Gesamtausbeute in Ansatz 51, dessen sämtliche Reaktionsprodukte sehr leicht flüchtig sind. Die relativ geringen Ausbeuten bei den restlichen Ansätzen deuten darauf hin, daß ein Gleichgewicht zwischen 3 und 4 besteht, das aufgrund der hohen Methylatkonzentration zugunsten von 4 verschoben ist. Zerfällt 4 dabei im verstärkten Maße in Allen (11), so wird die Ausbeute der restlichen Reaktionsprodukte naturgemäß gemindert.

Die zusammengefaßten Ergebnisse dieser Untersuchungen lauten:

1. Die Bildung substituierter Allylderivate spricht für das Auftreten der Kationen 1 oder 3, wobei es offen bleibt, ob 1 oder 3 die Vorstufe für 2 sind.
2. Die auftretenden Kationen reagieren nicht aus Ionenpaaren mit den nucleophilen Reaktionspartnern. Sie liegen als "freie" Kationen vor und zeigen bei ihren Reaktionen eine gewisse Selektivität.
3. Die Annahme, daß 9 aus 1 oder 3 hervorgeht, wird bekräftigt.
4. Die Reaktionen mit Azid verlaufen anders als die übrigen Reaktionen.
5. Ein Gleichgewicht zwischen 3 und 4 ist wahrscheinlich.

- 2.3. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) mit Methylat in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner bei niedriger Methylatkonzentration.

Die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse deuten auf ein

Gleichgewicht zwischen $\underline{3}$ und $\underline{4}$ hin. Bei den dort aufgeführten Reaktionen wurde eine methanolische Lösung von $\underline{7}$ zu einer Methylatlösung getropft. Es war also jederzeit ein Überschuß an Base vorhanden, der eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen $\underline{3}$ und $\underline{4}$ nach $\underline{4}$ hin begünstigen sollte. Ein Hinweis dafür ist die geringe Ausbeute an $\underline{9}$ und $\underline{10}$. Interessant ist nun die Frage, ob sich das Gleichgewicht zu $\underline{3}$ hin verschieben läßt, wenn die Konzentration an Base vermindert wird. Bei den folgenden Ansätzen wurde die methanolische Lösung von $\underline{7}$ vorgelegt und langsam unter Rühren die methanolische Methylatlösung hinzugetropft. Dadurch ist gewährleistet, daß in der Reaktionslösung zu jeder Zeit eine geringe Basenkonzentration vorliegt. Sowohl die Methylat- als auch die Lösung von $\underline{7}$ waren wiederum 2molar an MX.

Tabelle 3

Zugabe von CH_3O^- (1Äquivalent) in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{MX}(2\text{m})$ zu Cyclopropylnitrosoharnstoff in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{MX}(2\text{m})$.

Ansatz	MX	$\underline{12}^{\text{a})}$	$\underline{13}$	$\underline{12}/\underline{13}$	$\underline{9}$	$\underline{10}$	$\underline{9}/\underline{10}$	$\frac{\underline{9}+\underline{10}}{\underline{12}+\underline{13}}$	Aus- ^{b)} beute
32		14	33	0,42					47
46	LiCl	2	7	0,3	3	21	0,14	2,7	33
38	LiBr	3	18	0,17	9	56	0,16	3,1	86
45	NaJ	1	5	0,2	8	57	0,14	11	71
39 ^{c)}	LiN_3	1	2	0,5	38	3	13	14	44
120 ^{c)d)}	LiN_3	1	2	0,5	68	7	9,7	25	78
128 ^{e)}	LiBr				9	86	0,10		95

- a) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Absolutausbeuten in %.
- b) Gesamtausbeute in %.
- c) Bereits Zersetzung in der vorgelegten Lösung.
- d) Die Base war hier Benzyltrimethylammoniumhydroxid.
- e) Das Lösungsmittel war n-Butanol, die Base Lithium-n-buty-lat. 7 war zu Beginn der Reaktion nicht ganz gelöst. Die entsprechenden Äther wurden nicht identifiziert.

Zuvor wurde ein Versuch ohne Zugabe von MX durchgeführt. 12 und 13 entstanden hier in einem Verhältnis von 0,42, während das Verhältnis bei höherer Basenkonzentration 5-6 gewesen war (Tabelle 1). Diese Änderung ist vernünftig, da bei geringer Konzentration an Methylat, das in diesem Fall gleichzeitig nucleophiler Reaktionspartner ist, die Kationen eine größere Lebensdauer haben. Damit ist eine Isomerisierung begünstigt. Die Gesamtausbeuten lagen wesentlich höher als die der vorangegangenen Ansätze. Dadurch wird die Erwartung bestätigt, daß das Gleichgewicht zwischen 3 und 4 zugunsten von 3 verschoben ist. Durch geringe Konzentration von 4 entsteht weniger Allen (11). Die Reaktion läuft mehr zugunsten der Produkte 9, 10, 12 und 13 ab.

Eine weitere augenfällige Änderung ist die Abnahme der Ausbeuten an 9 und eine Zunahme der Ausbeuten an 10. War das Verhältnis 9/10 in Tabelle 2 0,7-2,9, so ist es hier auf ca. 0,15 abgefallen.

Wenn 9 und 10 aus der gleichen Vorstufe, entweder 1 oder 3, hervorgehen, dann müssen beide in einem konstanten Verhältnis entstehen, gleichgültig wie stark die Konzentration der anwesenden Base ist. Trifft diese Behauptung zu, dann ist die einzige Erklärung für ein Anwachsen des Quotienten 9/10 ein Entstehen von 9 aus der Diazoverbindung 4 (Schema VII). Da außerdem der Quotient 9/10 groß ist bei hoher Basenkonzentration, also dann, wenn 4 im Gleichgewicht mit 3 begünstigt vorliegt, klingt diese Interpretation vernünftig. Wie allerdings

eine Reaktion von 4 mit einem nucleophilen Reaktionspartner stattfinden soll, sei dahingestellt. Eine Möglichkeit bestünde darin, daß aus 4 Stickstoff eliminiert wird. Das dabei entstehende elektrophile Carben könnte dann mit einem nucleophilen Reaktionspartner unter Bildung eines Carbanions reagieren, das seinerseits durch Aufnahme eines Protons in 9 überginge. Es gelang jedoch nicht, ein etwa auftretendes Carben mit Cyclopenten abzufangen. Entsprechende Versuche ergaben kein weiteres Reaktionsprodukt außer 11, 12 und 13.

Um festzustellen, ob die Änderung des Quotienten 9/10 eventuell von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist, wurde eine dem Ansatz 38 entsprechende Umsetzung in n-Butanol mit Lithiumbutylat als Base durchgeführt (Ansatz 128). Dabei wurden die entsprechenden n-Butyläther nicht identifiziert. Die Ergebnisse waren praktisch identisch mit denen von Ansatz 38. Ein Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Produktverteilung von 9 und 10 darf demnach ausgeschlossen werden.

War die Bildung der Azide bei den vorangegangenen Untersuchungen von der Produktverteilung der Halogenide abgewichen (Tabelle 2), so steht der Quotient 9/10 in Ansatz 39 konträr zu den übrigen Ergebnissen in Tabelle 3. Ein Einfluß des Kations konnte durch einen Ansatz mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Base ausgeschlossen werden (Ansatz 120). Beide Umsetzungen stimmten darin überein, daß der Quotient 9/10 stark von dem der Ansätze 46, 38 und 45 abwich. Neben wenig Allylazid und den Methyläthern entstand in über 85 % relativer Ausbeute Cyclopropylazid. Diese Tatsache kann nur erklärt werden mit der Annahme, daß eine der drei Vorstufen 1, 3 oder 4 bevorzugt mit Azid reagiert, während sie mit den Halogeniden weniger oder überhaupt nicht in Reaktion tritt.

Die Stufe des Cyclopropylkations (1) kommt für eine solche Reaktion nicht in Frage. Die Nucleophiliekonstante des Jodidions gegenüber Carboniumionen ist mit $n=5,04$ größer als die

des Azidions mit $n=4,00^{43)}$. Wenn sowohl Cyclopropyljodid als auch Cyclopropylazid durch die Reaktion von 1 mit Jodid bzw. Azid entsteht, müßte die Ausbeute an Cyclopropyljodid größer sein als die Ausbeute an Cyclopropylazid. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Aus den gleichen Gründen scheidet eine Substitution von 3 durch Azid am α -Kohlenstoffatom unter Eliminierung von Stickstoff aus. Diese Begründung gilt natürlich nur für den Hauptanteil des entstandenen Cyclopropylazids. Geringe Mengen Cyclopropylazid können auch aus 1 oder durch C-Substitution von 3 hervorgehen. Eine mögliche Erklärung des Effektes wäre gegeben durch einen Angriff des Azids an der Diazoniumgruppe in 3. Reaktionen dieser Art sind bekannt.⁴⁴⁾ Nach der intermediären Bildung eines Pentazols würde aus diesem N_2 abgespalten, was zur Bildung des Cyclopropylazids führte. Die Halogenide hätten diese Reaktionsmöglichkeit nicht.

Denkbar wäre auch eine Substitution der Zwischenstufe 4. Bei niedriger Basenkonzentration ist es wahrscheinlich, daß ein Teil des Azids als undissoziierte HN_3 vorliegt, da Stickstoffsäure eine nur schwache Säure ist. Die undissoziierte HN_3 könnte sich unter Bildung eines Ionenpaares an 4 anlagern, das durch N_2 -Eliminierung in Cyclopropylazid überginge. Auch eine Anlagerung unter synchroner Abspaltung von N_2 wäre möglich. Beide Reaktionen sind aufgrund der weiter oben diskutierten Ergebnisse für die Halogenide unwahrscheinlich. Eine Entscheidung, welcher der aufgezählten Mechanismen verwirklicht ist, kann nach dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht getroffen werden.

Wir stellen die aus den Untersuchungen mit niedriger Basenkonzentration erhaltenen Resultate zusammen.

1. Das Verhältnis $9/10$ fällt für die Halogenide stark ab. 9 kann in Anwesenheit hoher Methylkonzentration aus 4 oder aus den Kationen 1 oder 3 entstehen. Eine Entscheidung, welcher von diesen Wegen beschritten wird, kann nicht getroffen werden.

2. Cyclopropylazid muß - zumindest zu einem großen Teil - auf einem anderen Weg entstehen als die Cyclopropylhalogenide.
3. Bei geringer Basenkonzentration steigt die Gesamtausbeute an Substitutionsprodukten stark an.
- 2.4. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) mit schwachen Basen in Methanol in Anwesenheit nucleophiler Reaktionspartner.

Sowohl bei hoher als auch bei niedriger Basenkonzentration entstand bei den Umsetzungen in Anwesenheit von Azid sehr viel mehr Cyclopropylazid als Allylazid. Jedoch sank das Verhältnis 9/10 von 18 bei hoher Basenkonzentration auf 13 bei niedriger Basenkonzentration ab. Wie wirkt es sich aus, wenn die Konzentration an Methylat noch weiter erniedrigt wird? Daraus waren eventuell Rückschlüsse auf die Vorstufe des Cyclopropylazids zu ziehen.

Eine Spaltung von 7, erkenntlich an der Stickstoffentwicklung, tritt bereits ein, wenn eine methanolische Lösung von 7 zu einer methanolischen Lösung von LiN_3 gegeben wird. Die Basizität des Azidions dürfte allerdings zu gering sein, um 7 zu spalten. Jedoch sollte in einem Säure-Basengleichgewicht zwischen Azidion und Methanol eine gewisse, wenn auch geringe Konzentration an Methylat vorliegen. Diese ist offenbar für die Spaltung von 7 verantwortlich. Wäre das Azidion selbst das den Nitrosoharnstoff (7) spaltende Agens, dann sollte eine Reaktion - wie bei der Spaltung mit zugesetztem Methylat - spontan ablaufen. Tatsächlich dauert aber eine entsprechende Reaktion von 7 mit Azid 90 Minuten. Diese Versuchsanordnung gibt die Möglichkeit, 7 unter Bedingungen zu spalten, bei denen minimale Konzentration an Base vorliegt.

In Ansatz 121 setzte ich 7 in Gegenwart von Azid ohne Zusatz von Methylat um. Um auch die Auswirkung geringer Basenkonzentra-

tion auf die Reaktion von 7 in Gegenwart von Halogenid-Ionen als nucleophilen Reaktionspartnern zu prüfen, wurde ein ähnlicher Ansatz mit Jodid gemacht. Da das Jodid naturgemäß nicht in der Lage ist, aus Methanol Methylat freizusetzen, setzte ich als schwache Base bei dieser Reaktion Hydrogencarbonat zu, das in seiner Basenstärke dem Azid ähnlich sein sollte. Das Natriumhydrogencarbonat lag teilweise als Suspension vor, die Reaktion dauerte 20 Stunden. Diese lange Dauer ist auf die geringe Löslichkeit von NaHCO_3 in Methanol und die dadurch bedingte noch geringere Konzentration an Methylat zurückzuführen.

Tabelle 4,

Zugabe von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) in CH_3OH zu $\text{CH}_3\text{OH} + \text{MX}(2\text{m})^{\text{a)}$.

Ansatz	MX	<u>12</u> ^{b)}	<u>13</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>9/10</u>	<u>9+10/</u> <u>12+13</u>	Aus- ^{c)} beute
121	LiN_3	1	3	88	6	15	31	98
126 ^{d)}	NaJ	1	8	9	76	0,12	11	94

a) Nach Zugabe der Hälfte der Lösung von 7 war die Reaktionslösung 2m an MX.

b) Die Spalten unter den Reaktionsprodukten enthalten die Absolutausbeuten in %.

c) Gesamtausbeute in %.

d) Als Base war NaHCO_3 in der vorgelegten Lösung suspendiert.

Die Gesamtausbeute war bei diesen Versuchen weiter angestiegen, sie war nahezu quantitativ. Das bedeutet, daß ein Zerfall des Diazocyclopropans (4) in Allen fast völlig unterdrückt ist. Die Konzentration an 4 muß bei den Ansätzen 121 und 126 noch geringer sein als bei den Ansätzen in Tabelle 3.

Der Quotient $\frac{9}{10}$ ist bei den Ansätzen 121 und 126 völlig verschieden. Bei der Umsetzung mit Jodid ist das Verhältnis $\frac{9}{10}$ gegenüber Ansatz 45 (Tabelle 3) von 0,14 auf 0,12 noch ein wenig gefallen. Diese Tatsache reiht sich in die bisher erhaltenen Ergebnisse mit Halogenid-Ionen zwanglos ein. Ein weiteres Senken des Quotienten $\frac{9}{10}$ für die Umsetzung mit Azid wurde nicht erreicht. Es entstand wiederum in 85 % relativer Ausbeute Cyclopropylazid. Diese Tatsache bestärkt die Vermutung, daß das Cyclopropylazid nach einem anderen Reaktionsmechanismus entsteht als die Cyclopropylhalogenide. Für diese Vermutung spricht auch wieder bei den Ansätzen 121 und 126 das unterschiedliche Verhältnis $\frac{9+10}{12+13}$ das mit 31 bei Azid höher liegt als bei Jodid mit 11. Gingen beide Cyclopropylderivate durch gleiche Reaktion aus der gleichen kationischen Vorstufe hervor, dann sollte der Quotient $\frac{9+10}{12+13}$ für das nucleophilere Jodid größer sein. Die Konzentration von $\underline{4}$ nimmt bei fallender Methylatkonzentration ab. Andererseits bleibt der Quotient $\frac{9+10}{12+13}$ im Falle der Azidderivate für extrem verschiedene Basenkonzentrationen annähernd gleich. Das läßt vermuten, daß das Cyclopropylazid nicht aus dem Diazocyclopropan ($\underline{4}$) als Vorstufe hervorgeht, sondern daß Allylazid und Cyclopropylazid die gleiche Vorstufe haben. Hierdurch wird die Annahme gestärkt, daß das Cyclopropylazid aus $\underline{3}$ durch nucleophilen Angriff an der Diazogruppierung hervorgeht, da $\underline{2}$ als Vorstufe für Cyclopropylazid nach den obigen Überlegungen mit Wahrscheinlichkeit ausscheidet.

Um zu entscheiden, ob das Cyclopropylazid und das Allylazid die gleiche Vorstufe haben, wiederholte ich den Ansatz 121 in Methanol-1-d(CH_3OD). Gleichzeitig war dabei zu erfahren, ob das Diazocyclopropan ($\underline{4}$) oder das Cyclopropyldiazoniumion ($\underline{3}$) primär aus dem Cyclopropyldiazotat ($\underline{6}$) hervorgehen. Entsteht $\underline{3}$ primär aus $\underline{6}$, so darf $\underline{3}$ kein Deuterium enthalten. Die daraus hervorgehenden Azide müssen dann ebenfalls frei von Deuterium sein. Entsteht $\underline{3}$ über $\underline{4}$ aus $\underline{6}$, dann muß naturgemäß das α -C-Atom des Diazoniumions ($\underline{3}$) völlig deutiert sein. Auch die Folge-

produkte von $\underline{3}$ dürfen dann an dem entsprechenden C-Atom keinen Wasserstoff mehr tragen.

Die aus Ansatz 121, durchgeführt mit Methanol-1-d, isolierten Produkte wurden gaschromatographisch präparativ abgetrennt. Zur quantitativen Untersuchung auf ihren Deuteriumgehalt wurden die NMR-Spektren aufgenommen. Dabei wurde der Deuteriumgehalt der entsprechenden Verbindungen anhand der Integrale berechnet. Qualitative Hinweise wurden außerdem aus der Aufspaltung der einzelnen Signale erhalten. Die Abbildungen 1-4 zeigen Cyclopropylazid, Cyclopropylazid aus Ansatz 121, Allylazid und Allylazid aus Ansatz 121.

Cyclopropylazid zeigt zwei Multipletts von 0,6-0,8 ppm(H_b) und von 2,7-3,2 ppm(H_a) im Intensitätsverhältnis $H_b/H_a=4/1$. Ist H_a völlig durch D ersetzt, so wird das Intensitätsverhältnis $H_b/D=4/0$. In Abbildung 2 ist das Verhältnis $H_b/H_a=4:0,38$. Das bedeutet, daß 38 ± 5 % des aus Ansatz 121 isolierten Cyclopropylazids noch das Proton H_a enthalten, 62 ± 5 % enthalten statt H_a ein Deuterium.

Abbildung 3 zeigt das NMR-Spektrum von Allylazid. Es enthält ein Multiplett bei 5,6-6,3 ppm(H_a), ein Multiplett von 5,1-5,6 ppm(H_b) und ein Dublett bei 3,6-3,9 ppm(H_c) im Intensitätsverhältnis $H_a/H_b/H_c=1/2/2$. Wird H_a durch D ersetzt, so ist das Intensitätsverhältnis $D/H_b/H_c=0/2/2$. Außerdem wird das Signal der Protonen H_c zu einem Singulett, das Multiplett der Protonen H_b vereinfacht sich. Abbildung 4 zeigt das NMR-Spektrum des aus Ansatz 121 isolierten Allylazids. Darin ist das Dublett der Protonen H_c durch ein Singulett überlagert. Das Intensitätsverhältnis beträgt $H_a/H_b/H_c=0,46/2/2$. Es sind demnach noch 46 ± 10 % Protonen H_a in dem Allylazid vorhanden.

Abbildung 1

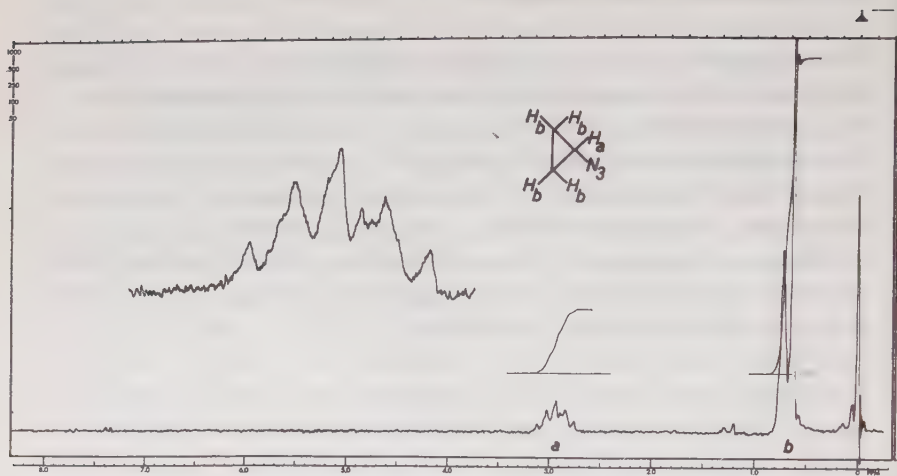


Abbildung 2

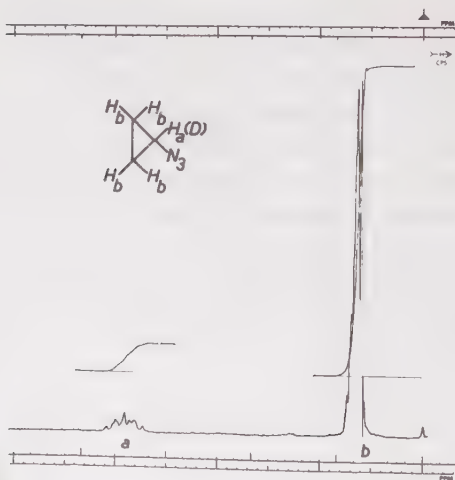


Abbildung 3

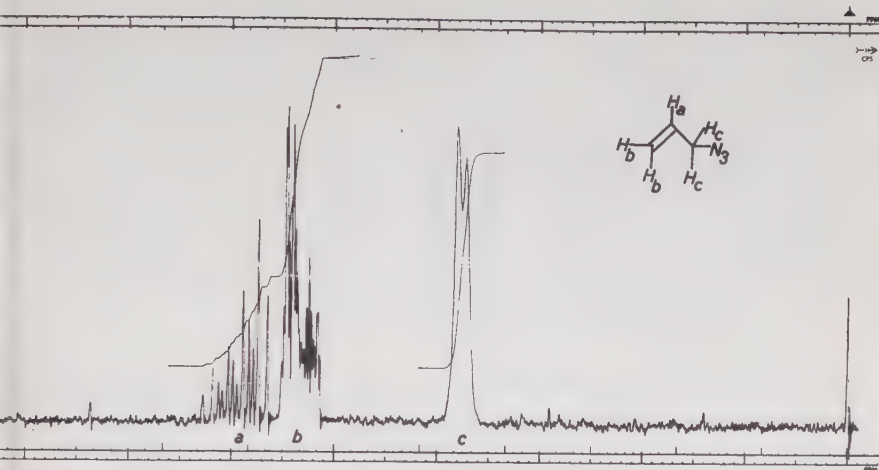
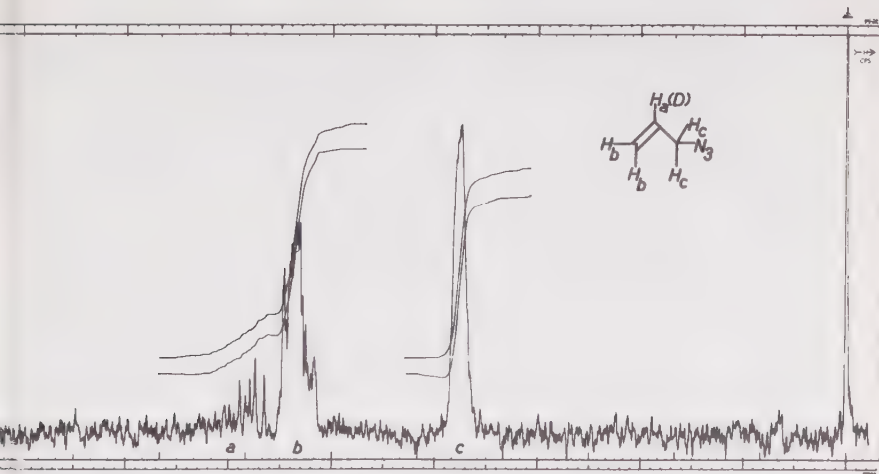


Abbildung 4



Sowohl in Cyclopropylazid als auch in Allylazid ist das aus 6 stammende Proton noch zu etwa 40 % enthalten. Es müssen also mindestens 40 % des Diazoniumions 3 direkt aus 6 hervorgegangen sein. Wahrscheinliche Ursache für den Austausch von 60 % der Protonen gegen Deuterium ist das aufgrund der vorangegangenen Versuche vermutete Gleichgewicht zwischen 3 und 4. Da wir dort aus der geringen Allenausbeute auf eine nur kleine Konzentration an 4 geschlossen hatten, müssen wir jetzt annehmen, daß ein zwischen 3 und 4 bestehendes Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt. Anders wäre bei dieser Interpretation der für eine geringe Menge 4 sehr hohe Deutierungsgrad von ca. 60 % nicht zu erklären.

Bei der angegebenen Fehlergrenze ist der Deutierungsgrad von Cyclopropylazid und Allylazid sehr ähnlich. Dieser Befund spricht auch wieder dafür, daß beide Azide aus der gleichen Vorstufe hervorgehen. Entstände der Hauptanteil des Cyclopropylazids aus der Diazoverbindung (4), dann sollte dieses praktisch zu 100 % deuteriert sein.

Für die Entstehungsweise des Cyclopropylazids haben wir nun folgende Anhaltspunkte:

1. Die Vermutung liegt nahe, daß der weitaus größte Anteil des Cyclopropylazids nicht aus 1 hervorgeht, da das Verhältnis Cyclopropylazid/Cyclopropyljodid konträr zu dem aus den Nucleophiliekonstanten von Azid und Jodid erwarteten Verhältnis steht. Das gleiche gilt für eine eventuell auftretende Substitution des α -C-Atoms in 3.
2. Es ist wahrscheinlich, daß der Hauptanteil des Cyclopropylazids nicht aus dem Diazocyclopropan (4) entsteht, denn unabhängig von einer verschieden hohen Konzentration an 4 entsteht das Cyclopropylazid immer in relativ hohen Ausbeuten. Des weiteren enthält das in CH_3OD als Lösungsmittel entstandene Cyclopropylazid in α -Stellung noch ca. 40 % Wasserstoff.
3. Da das Verhältnis Allylazid/Cyclopropylazid bei allen durch-

geführten Untersuchungen praktisch konstant war, darf man annehmen, daß beide Azide aus der gleichen Vorstufe entstehen. Für diese Annahme spricht auch der Befund, daß das in CH_3OD als Lösungsmittel entstandene Allylazid und Cyclopropylazid annähernd den gleichen Deutierungsgrad aufweisen.

4. Wenn die unter 1. bis 3. dargelegten Interpretationen zutreffen, dann bleibt als einzige Bildungsmöglichkeit für den Hauptanteil des Cyclopropylazids ein nucleophiler Angriff des Azidions an der Diazoniumgruppe von 3 unter intermediärer Bildung eine N_5 -Kette oder eines Pentazols. Daß dieser Reaktionsschritt durchaus im Bereich des Möglichen liegt, wurde weiter oben schon erwähnt⁴⁴⁾.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Ansätzen 121 und 126 ergibt folgendes Bild:

1. Das Cyclopropyldiazoniumion entsteht zumindest zu einem gewissen Prozentsatz direkt aus 6 über das Diazoniumhydroxid (5) (Schema VI) als Zwischenstufe.
2. Der größte Anteil des Cyclopropylazids entsteht in den bisher in Methanol durchgeführten Versuchen aus dem Diazoniumion (3) durch nucleophilen Angriff an der Diazoniumgruppe. Daneben dürfte ein geringer Anteil aus 1 hervorgehen.

2.5. Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff (2) in H_2O /Diglyme.

Wie früher erwähnt, ist es sehr wichtig, wie das Cyclopropyldiazoniumion (3) aus dem Diazotat (6) entsteht und ob Diazocyclopropan (4) als Vorstufe für 3 in Frage kommt. Ansatz 121 lieferte einen wichtigen Hinweis für die Aufklärung dieses Problems. Es muß jedoch noch sichergestellt werden, ob alles 6 zunächst in 3 übergeht. Zur Klärung dieser Frage wurden Untersuchungen in D_2O /Diglyme durchgeführt. Läuft die Reaktion von 6 primär nach 4 und von dort zu den Folgeprodukten, so müssen zwangsläufig alle erhaltenen Substitutionsprodukte an C_1 (9) bzw. an C_2 (10) völlig deuteriert sein. Entsteht anderer-

seits 3 primär aus 6 und liegt 4 nicht mit 3 im Gleichgewicht vor, so darf keines der erhaltenen Reaktionsprodukte Deuterium enthalten.

Zunächst war zu prüfen, inwieweit die mit Methanol erhaltenen Ergebnisse in wässriger Lösung reproduzierbar sind. Dabei kam es unter anderem darauf an, in möglichst schwach alkalischem Milieu zu arbeiten, das zwar eine Spaltung von 2 noch erlaubte, das eventuell entstehende Diazoniumion (3) aber möglichst nicht zu 4 deprotonierte.

Cyclopropylnitrosoharnstoff (2) löst sich nur mäßig in Wasser. Darum löste ich 2 in Diglyme und tropfte diese Lösung zu der basischen wässrigen Lösung von NaN_3 , bzw. NaJ . Dabei war die Konzentration der beiden Salze so gewählt, daß nach Zugabe der gesamten Lösung von 2 in Diglyme, die resultierende Reaktionslösung 2m an MX war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah so, daß eventuell durch nucleophilen Angriff von OH^- oder H_2O an den auftretenden Zwischenstufen entstandene Alkohole nicht isoliert wurden. Die Ergebnisse der Umsetzungen von 2 in alkalischer, wässriger Lösung mit Jodid sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.

Zugabe von Cyclopropylnitrosoharnstoff (2) in Diglyme (7 ml) zu einer alkalisch, wässrigen Lösung (10 ml) von NaJ (2m).

Ansatz	Base	pH	<u>9</u> ^{a)}	<u>10</u> ^{a)}	<u>9/10</u>	<u>9</u> %D	<u>10</u> %D	Aus- ^{b)} beute
85 ^{c)}	$\text{NaHCO}_3^{\text{e)}$	7,2	5	84	0,06		10 ± 5	89
79	$\text{NaHCO}_3^{\text{e)}$	8	4	74	0,05			78
89	$\text{NaHCO}_3^{\text{e)}$	9,5	6	92	0,07	60 ± 10	70 ± 5	98
68	$\text{NaOH}^{\text{f)}$	>13	11	68	0,16	>95	>95	79
75 ^{d)}	$\text{NaOH}^{\text{g)}$	>13	16	15	1,1			31

- a) Absolutausbeuten in %.
- b) Gesamtausbeute in %.
- c) NaHCO_3 lag teilweise als Suspension vor.
- d) Die vorgelegte Lösung war 2m an NaJ.
- e) In den Ansätzen 85, 79 und 89 wurde 1 Äquivalent Na_2CO_3 in der wässrigen Lösung vorgelegt und durch Einleiten eines CO_2 -Stromes der gewünschte pH-Wert eingestellt.
- f) 1 Äquivalent.
- g) 5 Äquivalente.

Wie die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, wurden auch in Wasser Allyljodid und Cyclopropyljodid erhalten und zwar in sehr guten Gesamtausbeuten. Die Konkurrenz zwischen J^- und OH^- bzw. H_2O läuft fast ganz zugunsten von J^- . Die Gesamtausbeute von Ansatz 75 beträgt nur 31 %. Offensichtlich wird auch in wässriger Lösung durch hohe Basenkonzentration die Konzentration des Diazocyclopropanes (4) erhöht und durch Allenbildung die Ausbeute an Substitutionsprodukten gemindert. Beide Ergebnisse stimmen mit den in methanolischer Lösung erhaltenen Resultaten überein. Ebenfalls damit in Einklang steht die Tatsache, daß bei niedriger Basenkonzentration viel 10 neben wenig 9 entsteht, dagegen in stärker alkalischem Milieu die Ausbeute an 9 zunimmt, während die Ausbeute an 10 drastisch abfällt. Wir dürfen daher auch für die in Wasser durchgeführten Ansätze mit Jodid annehmen, daß 10 aus den Kationen 1 oder 3 hervorgeht. Die Vorstufe von 9 läßt sich auch hier aus der Produktverteilung nicht ermitteln, als Möglichkeiten bleiben weiterhin die Zwischenstufen 1, 3 und 4 offen.

Ein Unterschied zu den Umsetzungen in Methanol ist jedoch bei den Ansätzen in Tabelle 5 zu bemerken. Der Quotient 9/10 liegt allgemein niedriger als der in methanolischer Lösung. Bei den Ansätzen 85, 79 und 89 beträgt er ca. 0,06, für den entsprechenden Ansatz in Methanol ca. 0,15, für den Ansatz 68 0,16, für den entsprechenden Ansatz in Methanol 2,9. Eine Isomerisierung zum Allylsystem ist in wässriger Lösung offen-

bar begünstigt. Dieses Ergebnis ist vernünftig. Die einzigen für eine Isomerisierung in Frage kommenden Zwischenstufen sind die Kationen 1 oder 3. Diese sollten in Wasser, das gegenüber Methanol polarer ist, stärker solvatisiert sein und so eine höhere Lebensdauer haben. Eine höhere Lebensdauer von 1 oder 3 ermöglicht eine verstärkte Isomerisierung dieser beiden Zwischenstufen.

Nachdem es klar ist, daß die Umsetzung von 7 mit Jodid in Wasser keine wesentlichen Abweichungen von den entsprechenden Ergebnissen in Methanol ergaben, wollen wir die Reaktionen von 7 in wässrig, alkalischer Lösung mit Azid betrachten. Sie sind aufgeführt in Tabelle 6.

Tabelle 6

Zugabe von Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) in Diglyme (7 ml) zu einer alkalisch, wässrigen Lösung (10 ml) von NaN_3 (2m).

Ansatz	Base	pH	<u>9</u> ^{a)}	<u>10</u> ^{a)}	<u>9/10</u>	<u>9</u> %D	<u>10</u> %D	Aus- ^{b)} beute
81	NaHCO_3 ^{c)}	8	8	49	0,16			57
87	d)	8	8	67	0,12	5 $\pm$ 10	<17	75
124	NaHCO_3 ^{c)}	9,5	8	48	0,17	95 $\pm$ 10	90 $\pm$ 5	56
44	NaOH ^{e)}	>13	13	11	1,2	>95	>95	24

a) Absolutausbeute in %.

b) Gesamtausbeute in %.

c) In den Ansätzen 81 und 124 wurde ein Äquivalent Na_2CO_3 in der wässrigen Lösung vorgelegt und durch Einleiten eines CO_2 -Stromes der gewünschte pH-Wert eingestellt.

d) Ohne Zusatz von Base.

e) 1 Äquivalent.

Auch mit Azid ergab die Spaltung von 7 in Wasser die erwarteten Produkte, allerdings in etwas geringeren Gesamtausbeuten. Diese Tatsache dürfte auf die dem Jodid gegenüber geringere Nucleophilie des Azids zurückzuführen sein. Ebenfalls mit den Reaktionen in Methanol sowie den Umsetzungen mit Jodid in Wasser stimmt der Rückgang der Gesamtausbeute mit steigender Basenkonzentration überein.

Eine wesentliche Änderung gegenüber den vorangegangenen Reaktionen erfährt jedoch der Quotient $\frac{9}{10}$. Bei den Umsetzungen in Methanol mit Azid war das Verhältnis $\frac{9}{10}$ unabhängig von der Basenkonzentration mit ca. 15 konstant gewesen. Die in Tabelle 6 eingetragenen Werte zeigen, daß der Quotient $\frac{9}{10}$ hier nur noch einen Wert von ca. 0,15-1,2 hat. Außerdem ist ein Anstieg von $\frac{9}{10}$ mit wachsender Basenkonzentration von ca. 0,15 auf 1,2 zu verzeichnen. Beide Tatsachen stimmen auffallend mit den Umsetzungen der Halogenide mit 7 in Methanol und Wasser überein. Das gibt zu der Vermutung Anlaß, daß die Reaktion der auftretenden Zwischenstufen mit Azid in Wasser dem gleichen Mechanismus folgt, wie die der Halogenide in Methanol und Wasser. Da das Verhältnis $\frac{9}{10}$ für die Azide mit ca. 0,15 aber immer noch etwas höher liegt als für die Jodide mit ca. 0,06 muß man annehmen, daß ein geringer Teil des Cyclopropylazids noch durch nucleophilen Angriff des Azids an der Diazoniumgruppe von 3 entsteht. Warum dieser Mechanismus, der vermutlich für den Hauptanteil des in Methanol entstandenen Cyclopropylazids in Frage kommt, in Wasser nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, ist schwer zu sagen. Vielleicht ist ein rascher Angriff des Azids an 3 aufgrund der ausgeprägten Solvatisierung nicht möglich, sodaß der konkurrierende Zerfall von 3 in 1 und N_2 bevorzugt abläuft. Bei einem Konkurrenzversuch wurde 7 in einer wässrigen Lösung gespalten, die 1m NaN_3 und 1m NaJ enthielt. Cyclopropyljodid und Cyclopropylazid entstanden im Verhältnis 1 bei pH=8. Bei pH=13 war das Verhältnis 0,4. Gebildetes Allyljodid ging quantitativ in Allylazid über, wie ein Kontrollversuch bestätigte.

Wir kommen nun zum eigentlichen Zweck der Umsetzungen in Wasser. Die Ansätze 85, 89 und 68 für Jodid und die Ansätze 87, 124 und 44 für Azid wurden in D_2O wiederholt. Dabei geschah je eine Umsetzung bei hohem pH-Wert, bei mittlerem pH-Wert und bei dem für die Reaktion niedrigst möglichen pH-Wert. Die aus den Reaktionen isolierten Produkt-Gemische wurden gaschromatographisch präparativ abgetrennt und anhand ihrer NMR-Spektren der Gehalt an Deuterium festgestellt. Eine präparativ-gaschromatographische Trennung von Allyljodid und Cyclopropyljodid gelang nicht. Jedoch konnten beide Substanzen nebeneinander NMR-spektroskopisch gemessen werden, da ihre Signale sich gegenseitig nicht überlagern.

In Abbildung 5 und 6 sind zunächst die NMR-Spektren von Cyclopropyljodid und Allyljodid gezeigt. Cyclopropyljodid zeigt ein Multipllett bei $0,5-1,3$ ppm(H_b) und ein weiteres Multipllett bei $2,1-2,6$ ppm(H_a) im Intensitätsverhältnis $H_b/H_a = 4/1$. Wird H_a durch D ersetzt, so verschwindet das Signal von H_a und das Signal von H_b vereinfacht sich. Allyljodid zeigt ein Multipllett bei $5,7-6,5$ ppm(H_a), ein Multipllett bei $4,8-5,5$ ppm(H_b) und ein Dublett bei $3,7-4,0$ ppm(H_c) im Intensitätsverhältnis $H_a/H_b/H_c = 1/2/2$. Bei völligem Austausch von H_a durch D verschwindet das Signal von H_a , das Signal von H_c wird zum Singulett.

Abbildung 5

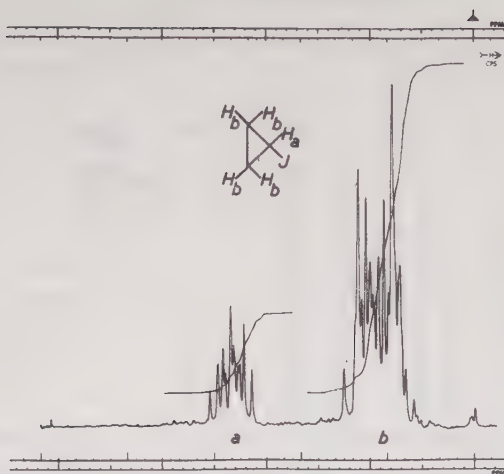


Abbildung 6

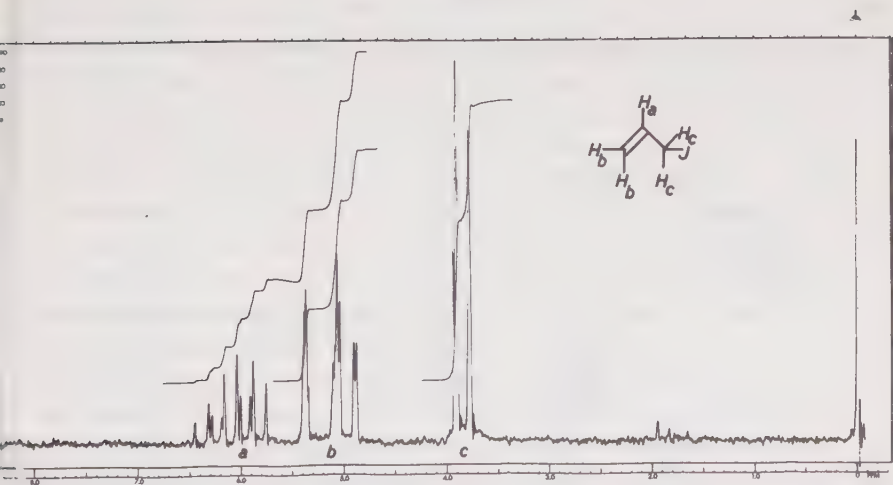


Abbildung 7

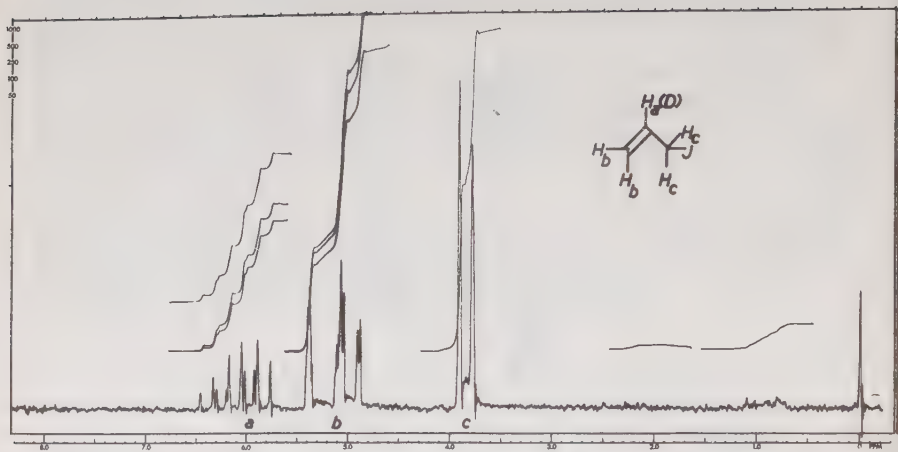


Abbildung 8

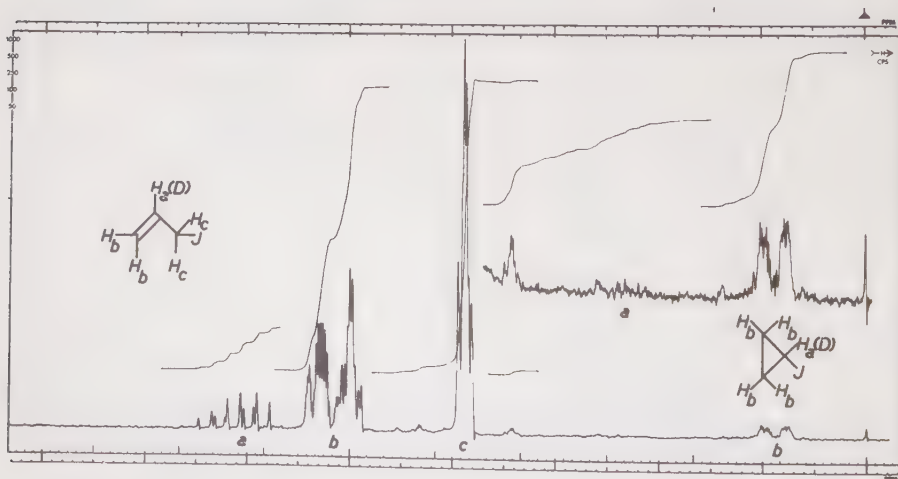


Abbildung 9

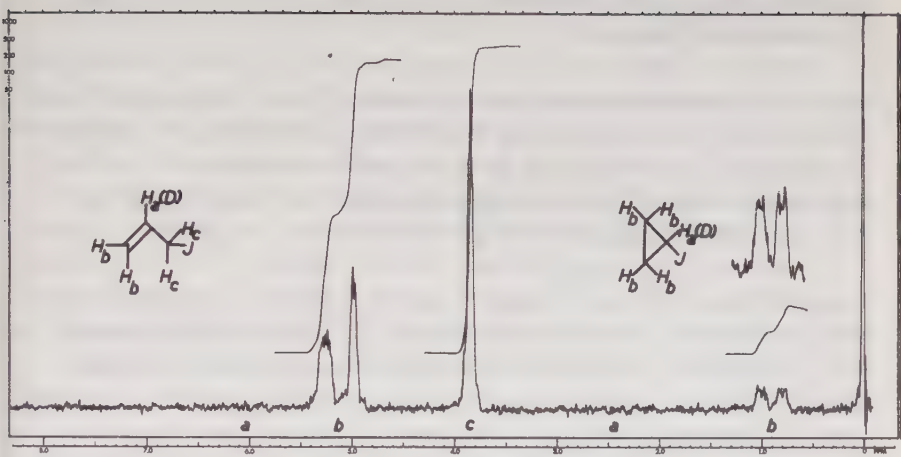


Abbildung 7 zeigt das NMR-Spektrum des aus Ansatz 85 isolierten Allyljodids. Es ist praktisch identisch mit dem Spektrum in Abbildung 6. Zwischen den Signalen des Dubletts (H_c) zeichnet sich eben erkenntlich ein Singulett (H_c) ab, das von deuteriertem Allyljodid stammt. Das Integral ergibt, daß in 10 % des isolierten Allyljodids H_a durch D ersetzt ist. Eine Auswertung der Signale des Cyclopropyljodids war aufgrund seiner geringen Ausbeute nicht möglich. In Abbildung 8 sind die NMR-Spektren des Allyljodids und des Cyclopropyljodids aus Ansatz 89 gezeigt. Das Signal der Protonen H_c des Allyljodids ist zu einem nicht völlig ausgebildeten Singulett geworden, das Dublett der undeuterierten Verbindung ist noch zu erkennen. Das Signal der Protonen H_b hat sich gegenüber Abbildung 6 deutlich verändert, das Signal des Protons H_a ist stark verkleinert. Das Integral ergibt einen Austausch von H_a

gegen D für 70 % des Allyljodids. Im Cyclopropyljodid ist das H_b -Signal stark vereinfacht gegenüber Abbildung 5. Die Integration zeigt einen Austausch von H_a gegen D für 60 % des Cyclopropyljodids an.

Einen völligen Austausch der Protonen H_a des Cyclopropyl- und Allyljodids zeigt Abbildung 9 für den Ansatz 68. Die Signale der Protonen H_a von 9 und 10 sind ganz verschwunden. Das Signal der Protonen H_c des Allyljodids ist ein Singulett. Die Werte sind zusammengestellt in Tabelle 5.

Das Ergebnis der Umsetzungen von 7 mit Jodid in D_2O ist demnach folgendes. Bei einem pH-Wert = 7,2 enthält das entstandene Allyljodid praktisch kein Deuterium. Wird der gleiche Ansatz bei pH = 9,5 wiederholt, so enthält sowohl das entstandene Cyclopropyljodid als auch das Allyljodid anstelle des Protons H_a zu ca. 70 % Deuterium. Bei weiterer Steigerung des pH-Wertes auf über 13 ist praktisch das gesamte H_a beider Verbindungen völlig gegen Deuterium ausgetauscht.

Ehe wir die Ergebnisse diskutieren, sollen noch die Resultate der Umsetzungen von 7 mit Azid in D_2O aufgeführt werden. Die Auswertung der NMR-Spektren geschah entsprechend den Spektren der Jodide. Auch hier wurde durch Integration der Grad des Deuteriumaustausches gegen das Proton H_a ermittelt. Er ließ sich wie bei beiden Jodiden auch aufgrund der Änderung der Signale der Protonen H_b im Cyclopropylazid und der Protonen H_b und H_c im Allylazid verfolgen. Lediglich die Lage der einzelnen Signale ist gegenüber den Jodiden etwas verschoben. Die NMR-Spektren des Cyclopropyl- und Allylazids wurden in Abbildung 1 und 3 gezeigt. Auf eine nähere Diskussion der Spektren wird hier verzichtet, da eine genaue Beschreibung bei den Spektren der Jodide gegeben wurde. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die NMR-Spektren des aus Ansatz 87 isolierten Cyclopropyl- und Allylazids. 5 % des Cyclopropylazids enthalten statt des Protons H_a ein Deuteriumatom. Der Deuterierungs-

grad des Allylazids wurde zu 17 % errechnet. Dieser Wert dürfte zu hoch liegen, da auch in undeutertem Allylazid das Integral für das Signal von H_a zu klein war. In Abbildung 12 und 13 sind die NMR-Spektren des aus Ansatz 44 isolierten Cyclopropyl- und Allylazids abgebildet. In beiden Verbindungen ist das Proton H_a völlig durch Deuterium ersetzt. Die Werte sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Bei $pH = 8$ ist praktisch kein Deuterium in den Reaktionsendprodukten enthalten. Bei einer Steigerung der Basenkonzentration auf $pH = 9,5$ enthält sowohl das Cyclopropyl- als auch das Allylazid 95 % Deuterium anstelle von H_a . In noch stärker basischem Milieu bei $pH = 13$ ist in beiden Aziden das Proton H_a quantitativ durch Deuterium ersetzt. Während wir weiter oben festgestellt hatten, daß die Umsetzungen von 7 in Wasser mit Jodid und Azid in bezug auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte übereinstimmten, so ist jetzt zu bemerken, daß auch die Umsetzungen von 7 mit Jodid und Azid in D_2O die gleichen Resultate zeigen. Jodid und Azid reagieren in Wasser unter den hier angewandten Bedingungen mit den aus dem Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) entstehenden Zwischenstufen offenbar nach demselben Reaktionsmechanismus.

Abbildung 10

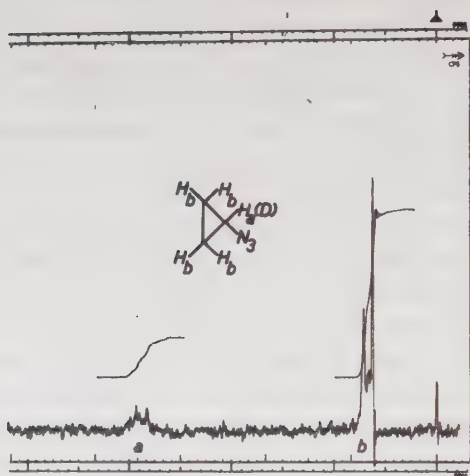


Abbildung 11

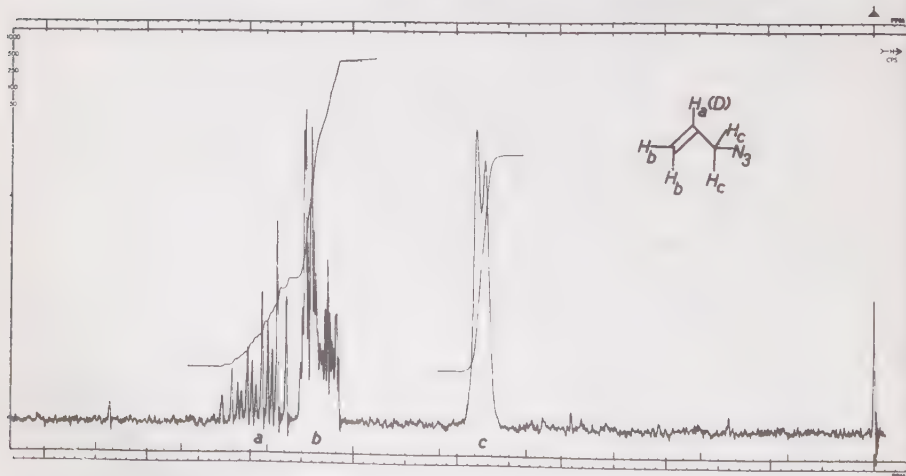


Abbildung 12

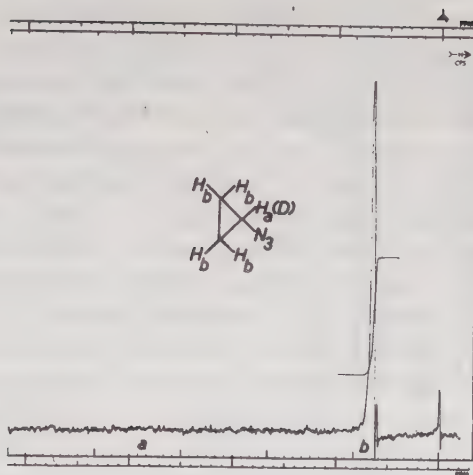
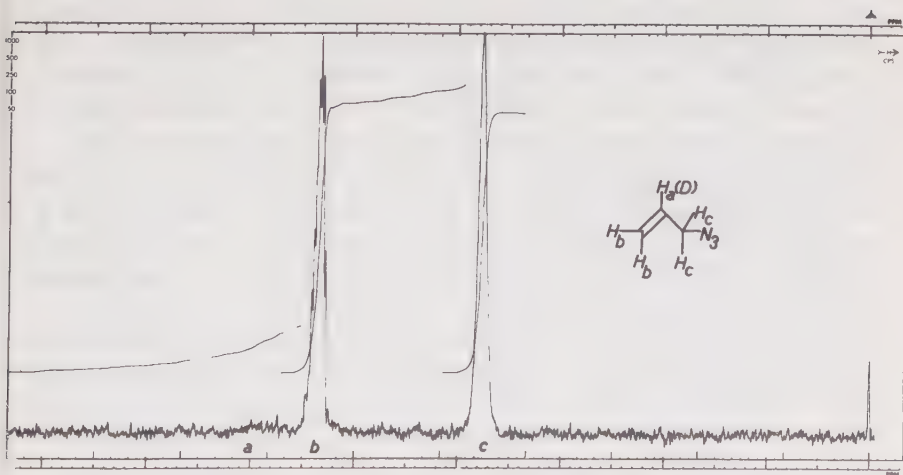


Abbildung 13



Wie sind diese Ergebnisse zu verstehen? Nimmt man die Spaltung von 7 bei niedrigem pH-Wert (pH=7,2 bzw. pH=8) vor, so enthalten die Reaktionsprodukte kein Deuterium anstelle von H_a . Diese Tatsache ist nur zu erklären, wenn das Cyclopropyldiazoniumion (3) aus dem Diazotat (6) über das Diazoniumhydroxid (5) entstanden ist. Wäre 3 aus dem Diazocyclopropan (4) hervorgegangen, müßte es statt H_a Deuterium enthalten. Weiterhin muß, falls ein Gleichgewicht zwischen 3 und 4 besteht, dieses völlig auf der Seite von 3 liegen. Drittens können die Reaktionsprodukte 9 und 10 nur aus den Kationen 3 oder 1 hervorgegangen sein (Schema VII). Diazocyclopropan (4) ist in diesem Fall keine Zwischenstufe. Wird der pH-Wert und damit die Konzentration an Base kontinuierlich gesteigert, so ist ein successiver Austausch der Protonen H_a der Reaktionsendprodukte gegen Deuterium festzustellen. Übersteigt der pH-Wert 13, so ist dieser Austausch quantitativ. Bis zu dem pH-Wert = 9,5 bleibt indessen das Produktverhältnis und die Ausbeute konstant, und der Gehalt an Deuterium in den Produkten 9 und 10 ist gleich. 9 und 10 entstehen also auch bis pH = 9,5 aus 1 oder 3. Daher muß das Gleichgewicht mit der Diazoverbindung (4) für den Austausch von H_a gegen Deuterium verantwortlich sein. Bei niedrigem pH-Wert reicht die Konzentration an Base zwar aus, den Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) zu spalten, genügt aber nicht, das Cyclopropyldiazoniumion (3) zu deprotonieren. Steigt die Konzentration an Base an, so wird nicht nur 7 gespalten sondern auch 3 teilweise deprotoniert. Die Konzentration an Diazocyclopropan (4) kann indessen zumindest bis pH = 9,5 nicht sonderlich hoch sein, da die Ausbeute an 9 und 10 konstant bleibt. Trotzdem ist bei pH = 9,5 schon ein starker Austausch von H_a gegen D festzustellen. 3 liegt offenbar mit einer geringen Menge 4 im Gleichgewicht, das sich sehr rasch einstellt. Bei weiterem Ansteigen der Basenkonzentration erfolgt unter völligem Austausch von H_a gegen D ein Anstieg der Konzentration an 4. Dieses zerfällt in stärkerem Maße in Allen (11), die Ausbeute an Substitutionsprodukten sinkt. Während ein Entstehen von 9 und 10 aus 1 oder 3 bei

niedrigem pH-Wert sicher ist, ist dieser Reaktionsweg auch bei pH-Werten bis zu 9,5 sehr wahrscheinlich.

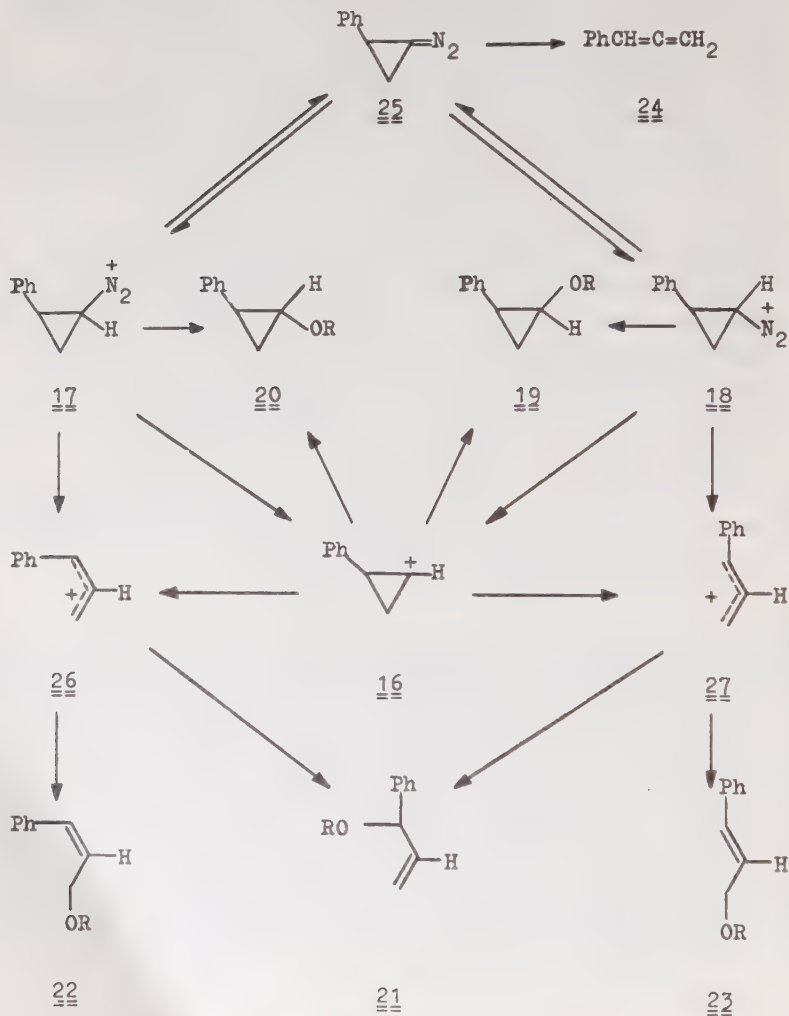
Wir fassen kurz die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

1. Auch in Wasser entstehen die Reaktionsprodukte 9 und 10 in guten Ausbeuten.
 2. Die Ergebnisse der Umsetzungen von 7 mit Jodid in Wasser stimmen mit den in Methanol erhaltenen Ergebnissen überein. Die Isomerisierung ist jedoch etwas stärker.
 3. Cyclopropylazid entsteht in Wasser nicht nach dem gleichen Mechanismus wie in Methanol. Die Ergebnisse der Umsetzungen von Azid mit 7 in Wasser entsprechen völlig den mit Jodid erhaltenen Ergebnissen. Azid und Jodid reagieren in Wasser nach dem selben Reaktionsmechanismus.
 4. Bei der alkalischen Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff in protischem Lösungsmittel entsteht das Cyclopropyldiazoniumion (3) direkt aus dem Diazotat (6). Bei niedrigem pH-Wert ist das Diazocyclopropan (4) keine Zwischenstufe. Bei höherem pH-Wert steht 4 mit 3 im Gleichgewicht.
 5. Bei pH-Werten bis 9,5 gehen die Cyclopropyl- (9) und Allyl-derivate (10) aus den Kationen 1 oder 3 hervor.
- 2.6. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (14) und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (15) in Methanol mit Methylat.

Es ist nun noch die Frage zu klären, ob die Produkte 9 und 10 aus dem Cyclopropyldiazoniumion (3) oder dem Cyclopropylkation (1) entstehen. Zu diesem Zweck untersuchte ich die Spaltung von 14 und 15 in Methanol mit Methylat. Die Umsetzungen wurden wie die Ansätze mit 7 durchgeführt. Durch Zugabe von 14 bzw. 15 zu einer methanolischen Lösung von Natriummethylat wurde eine hohe Basenkonzentration erreicht (Methode A). Durch Zugabe der Methylatlösung zur Lösung der Nitrosoharnstoffe konnte ich bei geringer Basenkonzentration arbeiten (Methode B).

Die Reaktionsmöglichkeiten des 2-Phenylcyclopropylkations (16) und der cis- und trans-2-Phenylcyclopropyldiazoniumionen (17) und (18), die bei dieser Reaktion als Zwischenstufe auftreten sollten, werden in Schema VIII verdeutlicht.

Schema VIII.



Aus 17 und 18 geht das gleiche 2-Phenylcyclopropylkation (16) hervor. Läuft die Reaktion über diese Zwischenstufe, so erhält man naturgemäß bei der Reaktion von 14 und 15 mit Methylat in Methanol die gleiche Produktzusammensetzung aus cis- und trans-2-Phenylcyclopropylmethyläther, (19 und 20), α -Phenylallylmethyläther, (21) und cis- und trans-Cinnamylmethyläther, (22 und 23). Entstehen dagegen die Reaktionsprodukte aus den Diazoniumionen, 17 und 18, ohne daß 16 als Zwischenstufe auftritt, dann sind für die Umsetzungen von 14 und 15 unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten. Aus dem cis-Diazoniumion, 17, kann nur der trans-Cyclopropyläther, 20, und bei der synchronen Ringöffnung nach Woodward lediglich das cis-Cinnamylkation (26) hervorgehen. Aus 18 sollte dagegen nur 19 und bei der Ringöffnung das trans-Cinnamylkation (27) entstehen. Wichtig ist nun zu wissen, ob sich cis- und trans-Cinnamylkationen ineinander umlagern können. Ist das der Fall, so sind für die Umsetzungen von 14 und 15 wieder die gleichen Ergebnisse zu erwarten. Eine Unterscheidung, ob 16 oder 17 und 18 als Zwischenstufe fungieren, könnte nicht getroffen werden.

Die Frage nach der Konfigurationsstabilität der Cinnamylkationen wurde in einer früheren Untersuchung beantwortet²⁹⁾. In der gleichen wie der hier beschriebenen Versuchsanordnung wurde cis- und trans-Cinnamylnitrosoharnstoff in Methanol mit Methylat umgesetzt. Die über die Diazoniumionen entstandenen Cinnamylkationen erwiesen sich als völlig konfigurationsstabil. Neben 21 wurde bei der Reaktion von cis-Cinnamylnitrosoharnstoff lediglich cis-Cinnamylmethyläther (22), aus trans-Cinnamylnitrosoharnstoff lediglich trans-Cinnamylmethyläther (23), isoliert. Damit dürfte also sicher sein, daß aus einem cis-Cinnamylkation (26) das während der Reaktion entsteht, nur 21 und 22 hervorgehen, aus einem trans-Cinnamylkation (27) lediglich 21 und 23.

Neben den erwähnten Äthern ist bei den Reaktionen von 14 und 15 mit Methylat auch Phenylallen (24) als Zerfallsprodukt des 2-Phenyldiazocyclopropans zu erwarten. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Umsetzungen von 14 und 15 in Methanol mit Methylat.

Tabelle 7.

Umsetzung von cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff, (14 und 15) in Methanol mit Natriummethylat (1Äquivalent).

Ansatz	<u>14</u> , <u>15</u>	Methode	<u>24</u> ^{a)}	<u>21</u>	<u>19</u> + <u>20</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	Aus- ^{b)} beute
55	trans	B ^{c)}	24	49	3	< 0,1	17	93
63	cis	B	31	43	2	< 0,1	15	91
65	trans	A ^{c)}	78	5	8	2	2	95
66	cis	A	84	4	6	< 0,1	1	95

a) In den Spalten der Reaktionsprodukte sind die Absolutausbeuten in % aufgeführt.

b) Gesamtausbeute in %.

c) Vergleiche Seite 47.

Die Ergebnisse entsprechen völlig den Resultaten, die mit dem unsubstituierten Cyclopropylnitrosoharnstoff (7) erhalten wurden. Die Gesamtausbeuten sind praktisch quantitativ. Das Phenylallen (24) kann hier aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit quantitativ erfaßt werden und ist in der Gesamtausbeute enthalten.

Bei niedriger Basenkonzentration (B) entsteht wenig 24, die Ausbeute der Methyläther ist hoch. Die Ausbeuten an Cyclopropyläthern (19) und (20) ist relativ gering, die Isomerisierung überwiegt. Bei hoher Konzentration an Base (A) geht die Ausbeute an Methyläthern drastisch zurück. 2-Phenyldiazocyclopropan (25) ist im Gleichgewicht mit den Diazoniumionen (17) und (18) begünstigt, es zerfällt in stärkerem Maße in Phenylallen (24). 24 wird bei hoher Basenkonzentration zum Hauptprodukt. Die Ausbeuten der Cyclopropylderivate, 19 und 20, steigt unter diesen Bedingungen an.

Nachdem es aufgrund der Produktverteilung klar ist, daß die Spaltung von 14 und 15 mit Methylat in Methanol nach dem gleichen Reaktionsmechanismus abläuft wie die entsprechenden Reaktionen von 7, wenden wir uns dem Zweck dieser Umsetzungen zu. Wir stellen fest, daß die Umsetzungen von cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (14 und 15) sowohl bei Basenunterschluß als auch bei Basenüberschuß nahezu das gleiche Produktverhältnis ergeben. Bei keinem der Ansätze entstehen wesentliche Mengen 22. Als Produkte einer Isomerisierung treten lediglich 21 und 23 auf. Das Verhältnis 19/20 konnte nicht bestimmt werden, da eine gaschromatographische Trennung der beiden Isomeren nicht gelang.

Die Diazoniumionen, 17 und 18, stehen, das zeigt die Bildung von 24 an, mit 2-Phenyldiazocyclopropan (25) im Gleichgewicht. (Schema VIII) Da dieses Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt, können die Diazoniumionen 17 und 18 ineinander übergehen. Es wird also, gleichgültig ob wir von 14 oder 15 ausgehen, immer das thermodynamisch günstigere Diazoniumion überwiegen. Auf diese Weise entstehen in beiden Fällen die Reaktionsprodukte im gleichen Verhältnis.

Um eine Aussage über die isomerisierende Zwischenstufe machen zu können, muß das Gleichgewicht zwischen 17 bzw. 18 und 25

unterbunden werden. Damit wird 25 als möglicher Ort einer Isomerisierung ausgeschlossen.

2.7. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (14) und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (15) in Methanol mit schwachen Basen.

Bei der Spaltung des Cyclopropylnitrosoharnstoffs (7) wurde das aus 7 entstehende Cyclopropyldiazoniumion (3) durch schwache Basen nicht deprotoniert. Da die Reaktion von 7 und 14 bzw. 15 dem gleichen Mechanismus gehorchen, setzte ich auch 14 und 15 mit schwachen Basen um, um ein Auftreten von 25 zu vermeiden. 14 und 15 wurden in Methanol gelöst und die Basen in Form ihrer Alkalisalze (MX) in fester Form in 5- bis 10-fachem Überschuß hinzugefügt. Auf diese Weise war die methanolische Lösung gesättigt an Base, der Rest der Alkalisalze lag während der Reaktion als Suspension vor. Aufgrund der geringen Löslichkeit und Basizität der verwendeten Salze dauerten die Reaktionen bis zu 80 Stunden. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse dieser Umsetzungen.

Die Gesamtausbeuten an Reaktionsprodukten waren wieder sehr hoch. Die Ausbeuten an Cyclopropyläthern (19+20) waren stark zurückgegangen. Der offensichtlichste Unterschied zu den vorangegangenen Untersuchungen mit 14 und 15 ist jedoch der drastische Rückgang der Ausbeute an Phenylallen (24). Diese Ergebnisse stimmen mit den oben dargelegten Erwartungen überein. Die Reaktionen von 14 und 15 lassen sich anhand der Basenkonzentration so steuern, daß Phenylallen (24) einerseits als Hauptprodukt in ca. 80 % Ausbeute, andererseits nur noch in Spuren entsteht. Betrachten wir 24 als Maß für das im Gleichgewicht mit 17 bzw. 18 vorliegende 2-Phenyldiazocyclopropan (25), so müssen wir aufgrund der Tabelle 8 annehmen, daß die Konzentration von 25 während der Reaktion nur noch

Tabelle 8.

Umsetzung von cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitroscharnstoff, 14 und 15, in Methanol in schwachen Basen.

Ansatz	<u>14</u> , <u>15</u>	MX	<u>24</u> ^{a)}	<u>21</u>	<u>19</u> + <u>20</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	Aus- ^{b)} beute
90	trans	KHCO ₃	0,5	67	0,2	<0,1	23	91
91	cis	KHCO ₃	0,8	67	0,3	<0,1	25	94
95	trans	HCO ₂ Na	0,1	60	0,2	<0,1	24	84
107	cis	HCO ₂ Na	0,1	60	0,3	<0,1	25	85
96	trans	C ₂ O ₄ K ₂	0,3	62	0,3	0,1	25	88
97	trans	CH ₃ CO ₂ Na	0,1	60	0,2	<0,1	26	86
98	trans	NaF	0,2	61	0,6	0,2	22	83

a) In den Spalten der Reaktionsprodukte sind die Absolutausbeuten in % aufgeführt.

b) Gesamtausbeute in %.

gering sein kann. 25 scheidet demnach weitgehend als Ort einer Isomerisierung der Diazoniumionen 17 und 18 aus. Die Resultate der Umsetzungen von 14 und 15 stimmen indessen auch jetzt noch überein. Es entstehen nur Spuren des cis-Cinnamylmethylethers (22) neben gleichen Mengen an 21 bzw. 23. Um jedoch eine Isomerisierung auf der Stufe des 2-Phenyldiazocyclopropane sicher ausschliessen zu können, wiederholte ich die Ansätze 90 und 95 in CH₃OD. Die Reaktionsprodukte wurden nach

der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Destillation isoliert. Sie konnten dabei aufgrund ihrer ähnlichen Siedepunkte nicht getrennt werden. $\underline{19} + \underline{20}$, $\underline{22}$ und $\underline{24}$ waren jedoch insgesamt mit weniger als 1 % im Destillat vorhanden, sodaß die zur quantitativen Bestimmung des Deuteriumgehalts aufgenommenen NMR-Spektren lediglich die Signale von $\underline{21}$ und $\underline{23}$ zeigten. Die Abbildungen 14 und 15 zeigen die NMR-Spektren des α -Phenylallylmethyläthers ($\underline{21}$) und des trans-Cinnamylmethyläthers ($\underline{23}$).

Abbildung 14

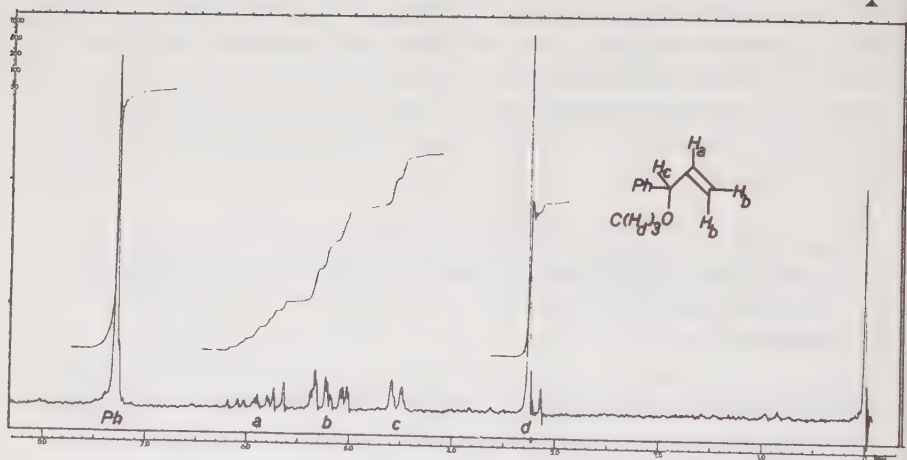
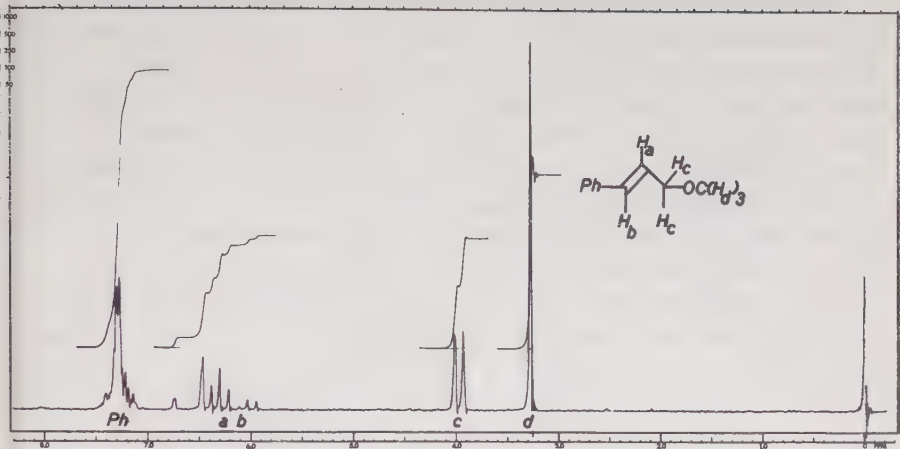


Abbildung 15



21 zeigt außer dem Signal der Phenylprotonen bei 7,28 ppm, ein Multiplett bei 5,6-6,2 ppm(H_a), ein Multiplett bei 5,0-5,4 ppm(H_b), ein Dublett bei 4,53 ppm(H_c) und ein Singulett bei 3,25 ppm(H_d) im Verhältnis $H_a/H_b/H_c/H_d = 1/2/1/3$. Das NMR-Spektrum von 22 enthält außer einem Multiplett der Phenylprotonen bei 7,1-7,5 ppm, ein Multiplett bei 5,9-6,8 ppm(H_a+H_b), ein Dublett bei 3,98 ppm(H_c) und ein Singulett bei 3,28 ppm(H_d) im Intensitätsverhältnis $(H_a+H_b)/H_c/H_d = 2/2/3$. Bei Ersatz der Protonen H_a durch Deuterium werden die Dubletts der Protonen H_c in 21 und 22 zu Singulett. Da 21 und 22 gemeinsam gemessen wurden, überlagerten sich die Protonensignale von H_a und H_b des Äthers 22 und das Multiplett des Protons H_a des Äthers 21. Daher konnte nur die Summe des gegen Deuterium ausgetauschten H_a für beide Äther ermittelt werden. Da 21 und 22 aus der gleichen Vorstufe hervorgehen, sollte

der Deuterierungsgrad für beide Äther gleich groß sein, sodaß auf jeden Fall der ermittelte Wert dem Deuterierungsgrad des 1-Phenylallylkations entspricht. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die NMR-Spektren der aus Ansatz 90 und 95 isolierten Äthergemische (21+23). In Abbildung 16 sind die Dubletts der Protonen H_c deutlich durch Singulets der deuterierten Äther überlagert. Die Summen der Protonen beider Äther $H_a + H_b + H_c$ und H_d stehen in einem Verhältnis von 3,35/3. Das bedeutet, daß 65 ± 5 % der Äther (21+23) statt des Wasserstoffs H_a ein Deuteriumatom enthalten. In Abbildung 17 sind die Dubletts der Protonen H_c noch deutlich zu erkennen. Die Flächen der Signale stehen im Verhältnis $H_a + H_b + H_c / H_d = 3,77/3$. In 23 ± 5 % der isolierten Äther (21+23) ist H_a durch Deuterium ersetzt.

Abbildung 16

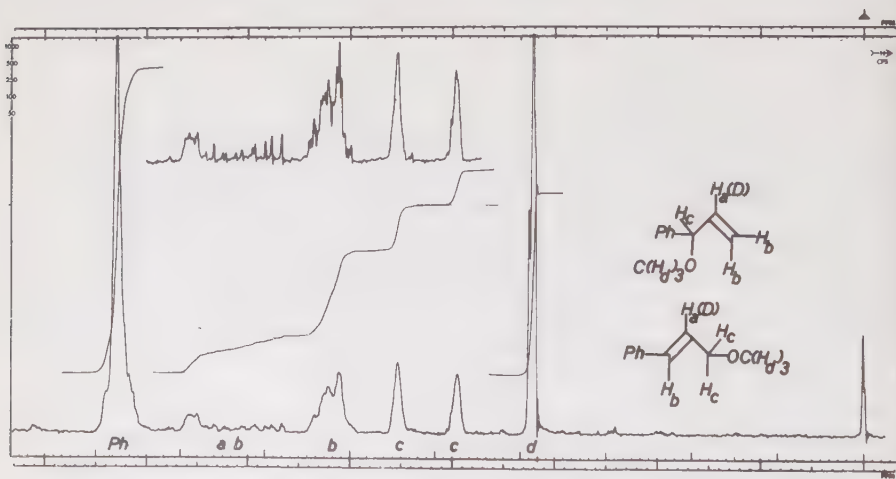
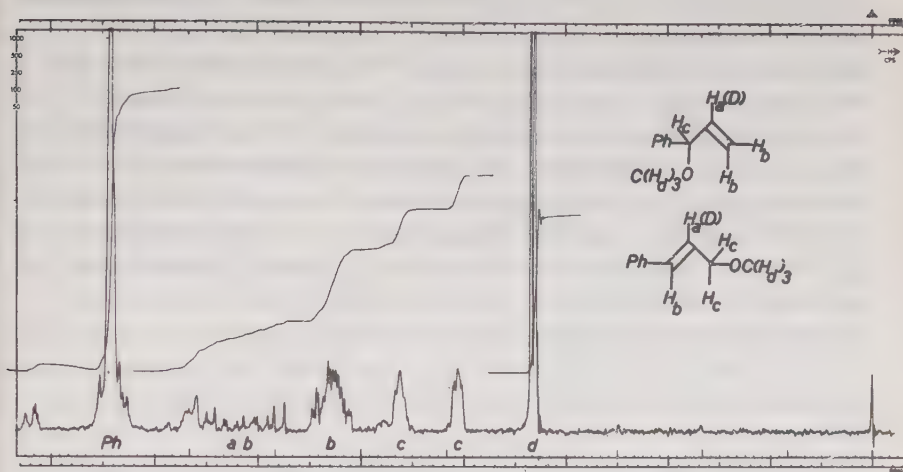


Abbildung 17



KHCO_3 ist als Base offensichtlich noch so stark, daß der größte Teil der Diazoniumionen 17 und 18 deprotoniert wird. Da gleichzeitig nur sehr wenig 24 entsteht, wird die Annahme erhärtet, daß das zwischen 17 bzw. 18 und 25 bestehende Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt. Eine Aussage über die isomerisierende Zwischenstufe ist aufgrund des hohen Deuteriumgehalts der Produkte zu unsicher. Eine weitere Verminderung der Basenstärke, die eben noch eine Spaltung von 14 und 15 ermöglicht, senkt die Ausbeute an 24 auf einen Grenzwert von ca. 0,1 % der auch mit noch schwächeren Basen nicht mehr unterschritten werden konnte. Dabei betrug der Austausch von H_a gegen Deuterium in Ansatz 95 $23^{+5} \%$. Der dem Ansatz 95 entsprechende Ansatz 107 mit cis-2-Phenylcyclopropylnitrosohaftstoff (14) ergab das gleiche Produktverhältnis wie Ansatz 95. Die Produkte sind demnach aus der gleichen Zwischenstufe hervorgegangen. Das aus 14 entstehende Diazoniumion 17 kann

sich aber aufgrund der Ergebnisse in CH_3OD über die Stufe des 2-Phenyldiazocyclopropan (25) zu maximal 23 % in das stereo-isomere Diazoniumion 18 umgelagert haben. Mindestens 77 % der Reaktionsprodukte des Ansatzes 107 sind demnach über die Zwischenstufe 17 entstanden. Wäre 17 die zum Allylsystem isomerisierende Zwischenstufe, so müßten 77 % der entstehenden 1-Phenylallylkationen aufgrund der Woodward-Regel die cis-Konfiguration besitzen, es müßten also erhebliche Mengen 22 entstehen. Es entsteht jedoch kein cis-Cinnamylmethyläther (22) aus 14. Die in den Reaktionen von 14 und 15 gemeinsam auftretende Zwischenstufe, die zum Allylkation isomerisiert, ist demnach das 2-Phenylcyclopropylkation (16).

Wir fassen die Ergebnisse der oben beschriebenen Umsetzungen zusammen.

1. Die Reaktionen des cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoffs (14 und 15) stimmen mit denen des Cyclopropylnitrosoharnstoffs (7) überein.
2. Die Ausbeute an Phenylallen (24) kann quantitativ erfaßt werden. Wird 24 bei den Ausbeuten mitgerechnet, so liegen diese über 80 %.
3. 14 und 15 ergaben bei sämtlichen durchgeführten Reaktionen die gleichen Endprodukte, was eine gleichartige Zwischenstufe vermuten läßt.
4. Bei niedrigen Basenkonzentrationen konnte das 2-Phenyldiazocyclopropan (25) weitgehend als Zwischenstufe ausgeschaltet werden. Die zum Allylsystem isomerisierende Zwischenstufe ist das 2-Phenylcyclopropylkation (16).

2.8. Spaltung von cis-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (14) und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff (15) in Methanol mit schwachen Basen in Gegenwart von Lithiumbromid.

Es ist noch die Frage zu beantworten, aus welcher Vorstufe die entstehenden Cyclopropylderivate hervorgehen. Nach den vorangegangenen Untersuchungen kommen dafür das Kation 16 oder die

Diazoniumionen 17 und 18 in Frage. Entstehen die Cyclopropyl-derivate aus 16, so muß das Verhältnis von cis- zu trans-Isomeren für die Reaktionen von 14 und 15 gleich sein, da 16 eine gemeinsame Zwischenstufe beider Systeme ist. Wenn dagegen die Cyclopropyl-derivate aus den Diazoniumionen 17 und 18 durch den Angriff eines nucleophilen Reaktionspartners unter synchroner Eliminierung von Stickstoff entstehen, dann sollte die Reaktion stereospezifisch verlaufen. Eine Entscheidung dieser Frage war bei den vorangegangenen Untersuchungen nicht möglich, da sich 19 und 20 nicht trennen ließen.

Ich setzte zur Klärung dieses Problems 14 und 15 in Gegenwart von LiBr um in der Erwartung, daß entsprechend den Umsetzungen mit 2 cis-2-Phenylcyclopropylbromid (26) und trans-2-Phenylcyclopropylbromid (27) entstünden, die sich gaschromatographisch trennen ließen. Naturgemäß mußte auch hier wieder eine mögliche Äquilibrierung von 17 zu 18 über 25 ausgeschaltet werden. Ich arbeitete daher unter den gleichen Bedingungen wie bei Ansatz 95, der eine maximale Isomerisierungsmöglichkeit von 23 % auf der Stufe von 25 ergeben hatte. Die Reaktionslösung war 2-molar an LiBr und war in diesem Fall nicht an Natriumformiat gesättigt, sondern enthielt nur 2 Äquivalente des Salzes. Auf diese Weise wurde verhindert, daß mit überschüssigem Natriumformiat NaBr aus der Lösung ausgefällt wurde. Die Reaktionslösung war vollkommen homogen. Da auch Cinnamylbromide bei der Reaktion zu erwarten waren, die durch Zersetzung Störungen bei der gaschromatographischen Analyse ergeben hätten, wurde die Reaktionslösung nach beendeter Reaktion 30 Minuten in Gegenwart von überschüssigem, festem KHCO_3 am Sieden gehalten. Tabelle 9 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Es entstand, wenn auch in magerer Ausbeute, das erwartete Cyclopropylbromid, jedoch sowohl aus 14 als auch aus 15 lediglich die trans-Form (27). Das cis-2-Phenylcyclopropylbromid (26) konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden!

Tabelle 9.

Umsetzung von cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff, 14 und 15, in Methanol + LiBr (2m) mit Natriumformiat (2 Äquivalente).

Ansatz	<u>14</u> , <u>15</u>	<u>24</u> ^{a)}	<u>21</u>	<u>19</u> + <u>20</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>27</u>	<u>26</u>	Aus- ^{b)} beute
105	trans	0,4	61	1	1	35	1	0 ^{c)}	ca.70
108	cis	0,9	58	4	2	33	2	0	ca.70

a) Unter den Spalten der Reaktionsprodukte sind die Relativausbeuten in % aufgeführt.

b) Gesamtausbeute in %.

c) Nachweisgrenze: 0,01 %.

Das bedeutet, daß auch die Cyclopropylderivate aus dem Cyclopropylkation hervorgehen. Das Cyclopropyldiazoniumion ist offensichtlich weder in der Lage, sich zum Allylsystem zu isomerisieren, noch kann es durch nucleophile Reaktionspartner substituiert werden. Die einzigen Reaktionsmöglichkeiten für das Cyclopropyldiazoniumion bestehen in einer reversiblen Deprotonierung zum Diazocyclopropan und in der irreversiblen Eliminierung von N₂ zum Cyclopropylkation. Dieses ist bei niedriger Basenkonzentration die alleinige Vorstufe für sämtliche, durch Substitution entstandenen Reaktionsprodukte.

3. Zusammenfassung.

1. Die Spaltung von Cyclopropylnitrosoharnstoff in schwach alkalischer, wässriger oder methanolischer Lösung führt über das Diazotat zum Cyclopropyldiazoniumion. Dieses zerfällt unter Eliminierung von N₂ in ein Cyclopropylkation. Diazocyclopropan ist keine Zwischenstufe.

2. Mit wachsender Alkalikonzentration tritt in einer Gleichgewichtsreaktion eine zunehmende Deprotonierung des Cyclopropyldiazoniumions zum Diazocyclopropan ein. Das Gleichgewicht stellt sich sehr rasch ein.
3. Bei zunehmender Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Diazocyclopropan zerfällt dieses in verstärktem Maße in Allen.
4. Das Cyclopropylkation isomerisiert zum Allylkation. Es kann jedoch mit stark nucleophilen Reaktionspartnern abgefangen werden, ehe es isomerisiert. Hiermit gelingt erstmals eine nucleophile Substitution des Cyclopropanrings und somit ein Nachweis für die Existenz des Cyclopropylkations.
5. Das Cyclopropyl- und das Allylkation überdauern einen Austausch ihrer Gegenionen. Beide zeigen eine gewisse Selektivität.
6. Bei hoher Basenkonzentration ist neben der nucleophilen Substitution des Cyclopropylkations ein Entstehen von Cyclopropylderivaten aus dem Diazocyclopropan möglich.
7. Cyclopropylazid geht in Methanol nicht aus dem Cyclopropylkation hervor. Es entsteht sehr wahrscheinlich aus dem Cyclopropyldiazoniumion durch nucleophilen Angriff des Azidions an der Diazoniumgruppe.
8. In wässriger Lösung entsteht Cyclopropylazid vorwiegend nach dem gleichen Mechanismus wie die Cyclopropylhalogenide.

4. Beschreibung der Versuche.

Wenn bei der Darstellung einer Substanz keine Einzelheiten angegeben sind, ergaben sich keine Abweichungen von der Literaturvorschrift.

4.1. Darstellung von Cyclopropylnitrosoharnstoff.

4.1.1. Darstellung von Cyclopropancarbonsäurechlorid⁴⁵⁾.

Aus Cyclopropancarbonsäure und PCl_3 .

Ausbeute: 84 % d.Th.

Kp: 76–78°/190 mm

Kp: 46–48°/64 mm ⁴⁶⁾

$n_D^{20} = 1,4525$

$n_D^{20} = 1,4475$ ⁴⁶⁾

4.1.2. Darstellung von Cyclopropylharnstoff analog Lit.⁴⁷⁾

13,2 g (0,126 Mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid wurden in 250 ml trockenem Aceton gelöst, in einem Eisbad gekühlt und gut gerührt. Dazu gab man rasch 8,2 g (0,126 Mol) NaN_3 in 19 ml Wasser und rührte 1 Stunde bei 0°. Dann wurde das Gemisch in 450 ml Wasser gegossen und einmal mit 100 ml, dann 4x mit 30 ml Äther extrahiert. Die kombinierten Auszüge wurden 24 Stunden über MgSO_4 sorgfältig getrocknet. Die ätherische Säureazidlösung wurde in 1 Stunde in 400 ml trockenes siedendes Benzol getropft und anschließend ein Benzol/Äthergemisch vorsichtig abdestilliert, bis der Siedepunkt des Azeotrops 65° erreicht war. Dann wurde weitere 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach kühlte man die Reaktionslösung im Eisbad und leitete trockenes NH_3 15 min. stürmisch, dann weitere 2 Stunden gemäßigt ein. Der ausgefallene Cyclopropylharnstoff wurde abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Er war zur Weiterverarbeitung rein genug. Ausbeute: 16 g = 46 % d.Th.

Eine Probe wurde 4x aus Essigester umkristallisiert.

Fp: 126°

IR-Banden: 2,95; 3,02; 6,05; 6,35; 6,47; 6,90; 7,50 μ

$C_4H_8N_2O(100,1)$	ber.	gef.
C:	47,99 %	48,72 %
H:	8,05 %	8,17 %
N:	27,99 %	27,96 %

Cyclopropylharnstoff konnte auch analog Lit.⁴⁸⁾ aus Cyclopropylamin und KOCN gewonnen werden. Jedoch betrug die Ausbeute lediglich 20 % d.Th.

4.1.3. Darstellung von Cyclopropylnitrosoharnstoff.

20 g (0,20 Mol) Cyclopropylharnstoff und 40 g geglähtes Natriumacetat wurden in 2 Liter absolutem Äther suspendiert. Unter Eiskühlung und gutem Rühren wurden zu dieser Mischung 30 g (0,31 Mol) N_2O_4 in 300 ml absolutem Äther in 1 Stunde zuge-
tropft. Dann rührte man die Mischung weitere 2,5 Stunden bei Zimmertemperatur, filtrierte das überschüssige Natriumacetat ab und wusch mit Äther nach. Zu der ätherischen Lösung wurden im Scheidetrichter 60 g $NaHCO_3$ und 40 ml Wasser hinzugegeben, 1 Minute kräftig geschüttelt und rasch dekantiert. Dieser Arbeitsgang wurde 2x wiederholt. Dann trocknete man die ätherische Nitrosoharnstofflösung 0,5 Stunden über Magnesiumsulfat, filtrierte und engte die Lösung bei 20° am Rotavapor bis zur Trockne ein. Der zurückbleibende, grünlich-gelbe Kristallbrei wurde abgesaugt und 2x mit 5 ml eiskaltem Äther gewaschen. Man erhielt rein gelbe Kristalle des Cyclopropylnitrosoharnstoffs, der ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde. Ausbeute: 16 g = 62 % d.Th.

Fp: 105-106° u.Zers.

IR-Banden: 2,95; 3,14; 5,70; 5,85; 6,22; 6,69; 7,15; 8,08;
8,86; 9,40; 9,72; 10,81; 12,10; 12,62; 12,90;
13,45; 14,30 μ

$C_4H_7N_3O_2(129,1)$	ber.	gef.
N:	32,55 %	32,34 %

In mehreren Umsetzungen wurde dieser gereinigte Cyclopropylnitrosoharnstoff eingesetzt und mit Umsetzungen des ungereinigten Präparats verglichen. Die Ergebnisse stimmten völlig überein, sodaß auf eine Reinigung des Cyclopropylnitrosoharnstoffs meist verzichtet wurde.

4.2. Umsetzung des Cyclopropylnitrosoharnstoffs.

Hinter den unter 4.2.x. aufgeführten Methoden sind die Nummern der nach der jeweiligen Methode durchgeführten Ansätze genannt.

4.2.1. In Alkohol bei hoher Alkoholatkonzentration. 14, 15, 16, 17, 31.

Ansätze 15, 16 und 17:

In einem 50 ml-Kolben, der mit einem Wasserbad auf 20° thermostatisiert war, wurden 3 ml CH_3OH (p.a.) vorgelegt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer und Feuchtigkeitsausschluß wurden in dem CH_3OH 4 mMol Alkalimetall gelöst. In diese Lösung wurde unter Rühren im Verlauf von 10-15 Minuten eine Lösung von 258 mg (2mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 5 ml CH_3OH (p.a.) zugetropft und 15 Minuten weitergerührt. Dann wurden 8 ml H_2O zugefügt und 1x mit 1 ml Pentan (99%ig) extrahiert. Die Pentanlösung wurde 5 Minuten über einer Spatelspitze K_2CO_3 getrocknet, dekantiert und gelangte so zur gaschromatographischen Analyse. In einigen Ansätzen war die Apparatur mit einer Gasbürette verbunden, um das entwickelte N_2 zu messen und das entstandene Allen nachzuweisen. In weiteren Ansätzen waren in der Alkoholatlösung 74 mg (1 mMol) Diäthyläther als Standardsubstanz mit vorgelegt. Der Standard wurde unter Berücksichtigung seiner Dichte mit einer Mikro-Injektionsspritze volumetrisch abgemessen.

Ansatz 14 wie die Ansätze 15, 16 und 17, jedoch: 4 mMol Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml CH_3OH zu 6 ml CH_3OH + 8 mMol Li + 2,35 g (22 mMol) LiClO_4 . Dieses lag bei Beginn der Reaktion

teilweise als Suspension vor.

Ansatz 31 wie die Ansätze 15, 16 und 17, jedoch: 2 mMol Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml C_2H_5OH (p.a.) zu 3 ml C_2H_5OH (p.a.) + 4 mMol Na. Der Pentanextrakt wurde 2x mit je 10 ml H_2O gewaschen.

4.2.2. In Methanol bei niedriger Methylatkonzentration. 32.

Ansatz 32:

Die Apparatur und die Aufarbeitungsweise entsprach der unter 4.2.1. beschriebenen. 2 mMol Cyclopropylnitrosoharnstoff in 5 ml CH_3OH wurden vorgelegt. Dazu ließ ich im Verlauf von 5-10 Minuten eine Lösung von 46 mg (2 mMol) Na in 1,5 ml CH_3OH tropfen.

4.2.3. In Methanol bei hoher Basenkonzentration bei Anwesenheit von nucleophilen Reaktionspartnern in Form ihrer Alkalisalze (MX = LiCl, LiBr, NaJ, LiN_3) 11,12,50,51, 119.

Ansatz 11:

Die Apparatur und die Arbeitsweise entsprachen der Beschreibung unter 4.2.1. 8 mMol Alkalimetall wurden in 6 ml CH_3OH gelöst. Dazu wurden 12 mMol trockenes LiBr gegeben, unter Rühren in Lösung gebracht, und 172 mg (2 mMol) n-Hexan als Standard hinzugefügt. Diese Lösung wurde vorgelegt. Zugetropft wurde eine Lösung von 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff und 20 mMol trockenem LiBr in 10 ml CH_3OH . Nach Beendigung der Reaktion fügte ich 15 ml H_2O hinzu und extrahierte mit 2 ml Pentan.

Ansatz 12 wie Ansatz 11, jedoch:

In der Nitrosoharnstofflösung war kein LiN_3 gelöst. In der vorgelegten Lösung waren 22 mMol LiN_3 enthalten, die zu Be-

ginn der Reaktion teilweise als Suspension vorlagen.

Standard: 168 mg (2 mMol) Cyclohexan.

Ansätze 50(NaJ) 51(LiCl) wie Ansatz 11, jedoch:

Standard Cyclohexan (2 mMol).

Ansatz 119 wie Ansatz 11, jedoch:

Vorgelegt: 6 ml CH_3OH + 22 mMol LiN_3 + 1,33 g (8 mMol) Benzyltrimethylammoniumhydroxid + Cyclohexan (2 mMol).

4.2.4. In Methanol bei niedriger Basenkonzentration bei Anwesenheit von nucleophilen Reaktionspartnern in Form ihrer Alkalisalze ($\text{MX} = \text{LiCl}, \text{LiBr}, \text{NaJ}, \text{LiN}_3$) 38, 39, 45, 46, 121, 120, 126 128.

Ansatz 38:

Die Apparatur und die Arbeitsweise entsprachen der Beschreibung unter 4.2.1. Vorgelegt wurde eine Lösung von 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml CH_3OH + 20 mMol trockenem MX (LiBr) + 172 mg (2 mMol) n-Hexan als Standard. 4 mMol Alkalimetall wurden in 3 ml CH_3OH gelöst, 6 mMol MX (LiBr) hinzugefügt und die Lösung in 10-15 Minuten zur vorgelegten Lösung getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurden 30 ml H_2O zur Reaktionslösung gegeben und mit 2 ml Pentan extrahiert.

Ansätze 45 (NaJ) und 46 (LiCl) wie Ansatz 38, jedoch:

Standard Cyclohexan (2 mMol)

Ansatz 39 wie Ansatz 38, jedoch:

Vorgelegt: 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml CH_3OH + Cyclohexan (2 mMol) + Suspension von 28 mMol LiN_3 in 4 ml CH_3OH . In der vorgelegten Lösung begann bereits Zersetzung.

Ansatz 120 wie 38, jedoch:

Zugetropt: 3 ml CH_3OH + 6 mMol LiN_3 + 0,66 g (4 mMol) Benzyltrimethylammoniumhydroxid.

Ansatz 128 wie Ansatz 38, jedoch:

Vorgelegt: 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml n-Butanol + n-Hexan (2 mMol). Der Nitrosoharnstoff lag bei Beginn der Reaktion teilweise als Suspension vor. In der Mischung wurden 20 mMol LiBr gelöst. Zugetropt: 10 ml n-Butanol, in denen 4 mMol Alkalimetall und danach 20 mMol LiBr gelöst waren. Diese Lösung war sehr viskos und nicht klar. Nach Beendigung der Reaktion wurde im Ölpumpenvakuum 3 ml der Reaktionslösung abgezogen und der gaschromatographischen Analyse unterworfen.

Ansatz 121 wie Ansatz 38, jedoch:

Vorgelegt: 6 ml CH_3OH + 22 mMol LiN_3 + Cyclohexan (2 mMol). Das LiN_3 lag bei Beginn der Reaktion teilweise als Suspension vor. Zugetropt: 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml CH_3OH . Es wurde 90 Minuten nachgerührt.

Ansatz 121 in CH_3OD wie Ansatz 121, jedoch:

2,58 g (20 mMol) cyclopropylnitrosoharnstoff in 50 ml CH_3OD . Dazu wurden in fester Form 100 mMol LiN_3 gegeben. Verdünnt wurde mit 150 ml Wasser und extrahiert wurde mit 5x 5 ml Pentan. Die Lösung wurde gaschromatographisch präparativ getrennt. Ich erhielt 0,58 g (35 % d.Th.) Cyclopropylazid, das gaschromatographisch rein war.

Daten der präparativen Gaschromatographie:

Säule: 20 mm x 2 m, 20 % Dinonylphthalat auf Kieselgur; Temperatur: 55°; Trägergas: He; Durchfluß: ca. 2 Liter/Minute bei 0,28 atü Eingangsdruck. Die NMR-Spektren wurden an einem Varian-Gerät in CCl_4 gemessen.

Ansatz 126 wie Ansatz 38, jedoch:

Vorgelegt: 6 ml CH_3OH + 22 mMol NaJ. In dieser Lösung war 1 g

NaHCO_3 suspendiert. Zugetropft: 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 10 ml CH_3OH + Cyclohexan (2 mMol). Es wurde 20 Stunden nachgerührt.

4.2.5. In Wasser/Diglyme bei Anwesenheit von nucleophilen Reaktionspartnern in Form ihrer Alkalisalze ($\text{MX} = \text{NaJ}, \text{NaN}_3$). 68, 75, 79, 85, 89; 44, 81, 87, 124.

Die Apparatur und die Arbeitsweise entsprachen der Beschreibung unter 4.2.1. Vorgelegt wurden 10 ml H_2O in denen 5,1 g (34 mMol) NaJ, bzw. 2,2 g (34 mMol) NaN_3 und 4 mMol der entsprechenden Base gelöst waren. Eine Lösung von 516 mg (4 mMol) Cyclopropylnitrosoharnstoff in 7 ml Diglyme + Cyclohexan (2 mMol) wurden zur vorgelegten Lösung hinzugetropft. Während des Zutropfens wurde die Lösung trübe. Die Reaktionsdauer betrug bei niedrigem pH-Wert bis zu 2 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wurden 20 ml H_2O hinzugefügt, worauf sich die Reaktionslösung klärte. Es wurde mit 2 ml Pentan extrahiert, das anschließend zur Entfernung von enthaltenem Diglyme 3x mit 10 ml H_2O gewaschen wurde. In Ansatz 75 waren nur 3,0 g (20 mMol) NaJ enthalten, die Menge der vorgelegten Base betrug 20 mMol. Ansatz 87 wurde ohne Zusatz von Base durchgeführt. In den Versuchen mit NaHCO_3 als Base löste ich 424 mg (4 mMol) Na_2CO_3 in 10 ml H_2O + 34 mMol NaJ, bzw. NaN_3 und leitete dann einen gasförmigen CO_2 -Strom solange in diese Lösung bis der gewünschte pH-Wert erreicht war. Der pH-Wert wurde mit Spezialindikatorpapier bestimmt.

Bei den Ansätzen in D_2O wurden die oben angegebenen Mengen verfünffacht. Als Basen dienten NaOD oder NaDCO_3 , welches letztere wie oben in Lösung erzeugt wurde. Das CO_2 -Gas wurde dabei durch einen mit Blaugel beschickten Trockenturm geleitet. Das verwendete Diglyme war über Natrium getrocknet. Die Dauer des Zutropfens betrug 65 Minuten. Extrahiert wurde mit 5x 5 ml Pentan. Diese Lösung wurde gaschromatographisch präparativ getrennt.

Daten der präparativen Gaschromatographie:

Für Allylazid und Cyclopropylazid siehe 4.2.4. Ansatz 121

Ausbeute: ca. 0,6 g = ca. 35 % d.Th.

Cyclopropyljodid und Allyljodid wurden gemeinsam abgetrennt.

Daten wie unter 4.2.4. Ansatz 121 beschrieben, jedoch Temperatur: 80° Ausbeute: 0,98 g = 29 % d.Th.

Die NMR-Spektren wurden in CCl₄ aufgenommen.

4.3. Gaschromatographische Analyse.

Sämtliche gaschromatographischen Analysen wurden mit einem "Perkin-Elmer F6"-Gerät durchgeführt. Die bei den Umsetzungen von Cyclopropylnitrosoharnstoff entstandenen Substanzen wurden mit H₂ als Trägergas auf folgenden Säulen getrennt.

Säulen: 6 m, 15 % Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Chromosorb W (60/80) = TGL

4 m, 15 % Di-n-decylphthalat auf Chromosorb R (60/80) = A

Detektor: Wärmeleitsfähigkeitsdetektor.

Die Substanzen wurden anhand ihrer Retentionszeiten im Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert. Die Ausbeuten der Substanzen wurden aus den Flächen ihrer Peaks bestimmt. Dabei wurde angenommen, daß isomere Substanzen gleiche Peakflächen ergeben. Die Peakflächen wurden aus Halbwertsbreite x Höhe des Peaks errechnet und mit authentischen Substanzen auf molare Mengen gegen den zugegebenen Standard geeicht. Die Ausbeute des Standards wurde gleich 100 % gesetzt.

Eichung der Peakflächen.

Standard (1mMol)	Substanz (1mMol)	Peakflächenverhältnis Substanz/Standard
Cyclohexan	Allylchlorid	0,87
n-Hexan	Allylbromid	0,82
Cyclohexan	Allyljodid	1,07
Cyclohexan	Allylazid	0,89

Cyclohexan	Allylmethyläther	0,78
Diäthyläther	Allylmethyläther	0,89
Allylmethyläther	Allyläthyläther mit	1,0 angenommen

Relative Retentionszeiten (Retentionszeit der Substanz/Retentionszeit des Standards) = t_{rel} .

Bedingungen:

Säule: TGL; Temperatur: 20°; Gasdurchfluß: 34 ml/min.

Substanz	t_{rel} .
Luft (Standard)	1,00
Allen	3,60

Bedingungen:

Säule: TGL; Temperatur: 40°; Gasdurchfluß: 200 ml/min.

Substanz	t_{rel} .
Diäthyläther(Standard)	1,00
Allylmethyläther	1,79
Cyclopropylmethyläther	1,98

Bedingungen:

Säule: TGL; Temperatur: 70°; Gasdurchfluß: 115 ml/min.

Substanz	t_{rel} .
Pentan (Standard)	1,00
Allyläthyläther	3,96
Cyclopropyläthyläther	4,62

Bedingungen:

Säule A; Temperatur: 60°; Gasdurchfluß: 60 ml/min.

Substanz	t_{rel} .
Cyclohexan(Standard)	1,00
Allylmethyläther	0,40
Cyclopropylmethyläther	0,48

Allylchlorid	0,51
Cyclopropylchlorid	0,55
Allylazid	1,13
Cyclopropylazid	1,40
Allyljodid	2,43
Cyclopropyljodid	2,70

Bedingungen:

Säule: A; Temperatur: 60°; Gasdurchfluß: 60 ml/min.

Substanz	t rel.
n-Hexan (Standard)	1,00
Allylmethyläther	0,74
Cyclopropylmethyläther	0,88
Allylbromid	1,88
Cyclopropylbromid	2,05

4.4. Vergleichssubstanzen.

Die Substanzen Cyclopropylmethyläther⁴⁹⁾, Allylmethyläther⁵⁰⁾, Cyclopropylchlorid⁵¹⁾⁵²⁾, Allylchlorid, Cyclopropylbromid⁵²⁾⁵³⁾, Allylbromid, Cyclopropyljodid⁵²⁾⁵⁴⁾, Allyljodid und Allyl-äthyläther⁵⁵⁾ waren in unserem Labor vorhanden.

4.4.1. Darstellung von Allen⁵⁶⁾.

Aus 3-Chlor-2-Brom-Propen-1 mit Zinkstaub.

Das IR-Spektrum dieses Gases war mit dem aus den Umsetzungen isolierten Allen völlig identisch.

4.4.2. Darstellung von Cyclopropyläthyläther.

Aus 20 g (0,19 Mol) Nitrosomethylharnstoff, suspendiert in 200 ml Äther über 70 ml 40 %iger KOH, wurde in der üblichen Weise eine ätherische Diazomethanlösung hergestellt, die über KOH getrocknet wurde. Diese Lösung wurde unter Rühren und

Eiskühlung langsam zu 72 g (1 Mol) Äthylvinyläther getropft, in dem 2 g CuCl suspendiert waren. Nach 35 Minuten war das Zutropfen beendet, und der Katalysator wurde abfiltriert. Die Lösung wurde langsam über eine 30 cm-Vigreuxkolonne destilliert

Fraktion: 1: Kp: 34,5°, 250 ml (Diäthyl- und Vinyläthyläther)
Fraktion 2: Kp: 40-58°; 30 ml

Fraktion 2 und der Destillationsrückstand wurden gaschromatographisch präparativ getrennt. Bedingungen siehe 4.2.4.

Ansatz 121, jedoch 60°.

Ausbeute: 1,3 g gaschromatographisch reines Produkt

Kp: 69°

IR-Banden: 3,40; 3,51; 6,92; 7,32; 7,48; 8,27; 8,95; 9,43;
9,90 μ

NMR: 0,27-0,53 ppm (Multiplett); 1,14 ppm (Triplett); 2,98-3,32 ppm (Multiplett); 3,48 ppm (Quadrublett)

Verhältnis: 4/3/1/2.

$C_5H_{10}O(86,1)$	ber.	gef.
C:	69,72 %	69,80 %
H:	11,70 %	11,55 %

4.4.3. Darstellung von Allylazid⁵⁷⁾.

Aus Allylchlorid und NaN_3 .

Ausbeute: 4 % gaschromatographisch reines Produkt.

Kp: 73,5° Kp: 76,5°⁵⁷⁾

IR-Banden: 4,75; 7,85; 8,00; 8,24; 10,09; 10,71; 11,45 μ

4.4.4. Darstellung von Cyclopropylazid.

Zur präparativen Darstellung von Cyclopropylazid wurde Ansatz 39 (4.2.4.) in 10-facher Größe durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 ml Pentan, dann nochmals mit 10 ml Pentan

extrahiert. Die Pentanlösung wurde gaschromatographisch präparativ getrennt. (Siehe 4.2.4. Ansatz 121)

Ausbeute: 1g = 30 % d.Th. gaschromatographisch reine Substanz.

Kp: 79,5° $n_D^{23} = 1,4368$

IR-Banden: 3,33; 4,57; 4,75; 6,92; 7,49; 7,90; 8,40; 9,80 μ

NMR: Siehe Abbildung 1

Bei dem Versuch, eine Verbrennungsanalyse der Substanz durchzuführen, explodierte das Cyclopropylazid mit scharfem Knall. Die Beteiligten wurden glücklicherweise nur leicht verletzt! Ich führte daher den Beweis für die Konstitution des Cyclopropylazids durch Abbau der Substanz analog Lit.⁵⁸⁾

4,98 mg (6 mMol) Cyclopropylazid wurden in 35 ml Äthylenglykolmonomethyläther gelöst und auf 0° abgekühlt. Dann wurde eine Lösung von 3 g As₂O₃ und 8 g KOH in 15 ml 50 %igem, wässrigen Äthylenglykolmonomethyläther auf einmal zu der Azidlösung gegeben und ein mit Eiswasser beschickter Kühler, der mit einer Gasbürette verbunden war, auf den Kolben gesetzt. Unter gutem Rühren wurde auf 50° erwärmt. Nach 3,5 Stunden war die N₂-Entwicklung beendet. Die Lösung wurde wieder auf 0° gekühlt und das Volumen des entstandenen N₂ abgelesen. Ausbeute an N₂: 136 ml = 101,5 % d.Th.

Danach wurde eventuell im Kühler haftendes Cyclopropylamin mit H₂O in die Reaktionslösung gespült. In einer Kurzwegapparatur destillierte ich 1,5 ml des Reaktionsgemisches in eine auf -70° gekühlte Falle (Kp: 80-99°). Die so erhaltene wässrige Lösung von Cyclopropylamin wurde nach Lit.⁵⁹⁾ mit Benzoylchlorid zum Cyclopropylbenzamid umgesetzt. Die erhaltenen weißen Kristalle schmolzen ohne Umkristallisation scharf. Ausbeute: 300 mg = 31 % d.Th. bezogen auf Cyclopropylazid. Fp: 97° Fp: 97,5-98° 53)

Zum Vergleich wurde nach der gleichen Methode Cyclopropylbenzamid aus authentischen Cyclopropylamin dargestellt.

Ausbeute: 35,5 % d.Th.

Fp: 97°

Misch-Fp beider Substanzen 97°

Die IR-Spektren beider Substanzen waren identisch.

4.5. Darstellung von trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff.

4.5.1. Darstellung von trans-2-Phenylcyclopropylharnstoff analog Lit.⁴⁸⁾

13,3 g (0,1 Mol) trans-2-Phenylcyclopropylamin wurden in 50 ml 2n HCl (0,1 Mol) gelöst, dazu 100 ml H₂O gegeben und vom Ungelösten abfiltriert. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 22 g (0,27 Mol) KOCN in 100 ml H₂O gegeben und mit 2n NaOH auf pH = 8 gebracht. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Das Gemisch erhitzte ich auf 100° und hielt 5 Minuten am Sieden, wobei ein wenig ölige Substanz ungelöst blieb. Beim Abkühlen fielen weiße Kristalle aus. Sie wurden abgesaugt und aus 500 ml siedendem H₂O umkristallisiert.

Ausbeute: 12 g = 68 % d.Th.

Fp: 158-159°

IR-Banden: 3,00; 3,08; 6,07; 6,29; 6,51; 6,72; 6,89; 6,99;
7,43; 7,56; 12,86; 13,09; 13,37; 14,39 μ

C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O(176,2)	ber.	gef.
C:	68,16%	68,31%
H:	6,86%	6,68%
N:	15,90%	15,48%

4.5.2, Darstellung von trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff analog Lit.⁴⁷⁾

11,2 g (64 mMol) trans-2-Phenylcyclopropylharnstoff wurden in 120 ml Eisessig/Acetanhydrid = 7/3 gelöst und unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 4,42 g (64 mMol) NaNO₂ in 20 ml H₂O langsam hinzugetropft. Nach Beendigung wurden 500 ml H₂O zu der Mischung gegeben und das sich ausscheidende gelbe Öl unter Eiskühlung und Kratzen mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit 500 ml

H₂O gewaschen und über Blaugel im Vakuum getrocknet. Der Nitrosoharnstoff wurde ohne weitere Reinigung zur Umsetzung gebracht.

Ausbeute: 8 g = 61 % d.Th.

Eine Probe wurde aus Essigester/Petroläther Kp: 40-60° umkristallisiert.

Fp: 77° u.Zers.

IR-Banden: 2,93; 3,09; 5,85; 6,28; 6,65; 7,13; 9,27; 9,50; 9,64; 10,58; 12,69; 13,05; 13,50; 14,26 μ .

C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ (205,2)	ber.	gef.
C:	58,53 %	59,16 %
H:	5,40 %	5,38 %
N:	20,48 %	20,19 %

4.6. Darstellung von cis-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff.

4.6.1. Darstellung von cis/trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäureäthylester⁶⁰⁾⁶¹⁾.

Aus Styrol und Diazoessigsäureäthylester.

Die Temperatur hielt sich beim Zutropfen der Diazoverbindung nicht von selbst auf 130°. Daher wurde während der Reaktion mit einem Ölbad auf 130° geheizt. Die Reaktion war nach 3,5 Stunden beendet.

Ausbeute: 84 % d.Th. Ausbeute:⁶⁰⁾⁶¹⁾ 68 % d.Th.
Kp: 103-105°/0,6 mm Kp:⁶⁰⁾⁶¹⁾ 103-105°/0,6 mm

4.6.2. Darstellung von cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäure⁶⁰⁾⁶¹⁾.

Aus cis/trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäureäthylester durch alkalische Verseifung.

Ausbeute: quantitativ

180 g des kristallinen Gemisches aus cis- und trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäure wurden einmal aus 22 Liter H₂O umkristallisiert. Ich erhielt 20 g cis-Carbonsäure (11 % d.Th.,

Lit.⁶⁰⁾⁶¹⁾ 10 % d.Th.)

Fp: 103-105°

Fp:⁶⁰⁾⁶¹⁾ 106-107°

Der Schmelzpunkt konnte trotz sechsmaligen Umkristallisierens nicht mehr verbessert werden.

4.6.3. Darstellung von cis-2-Phenylcyclopropylharnstoff analog Lit.⁴⁷⁾⁶²⁾

Durch Curtius-Abbau aus cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäure.

Es wurde völlig analog Lit.⁶²⁾ gearbeitet. Jedoch wurde die Lösung des Isocyanats in Toluol analog Lit.⁴⁷⁾ weiterverarbeitet. In diese Lösung wurde bei 0° NH₃ 2 Stunden lang eingeleitet. Der ausgefallene Harnstoff wurde abgesaugt und aus 400 ml Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 5 g aus 7 g Säure = 66 % d.Th.

Fp: 154-155°

IR-Banden: 2,98; 3,02; 3,15; 6,05; 6,25; 6,55; 7,49; 12,95; 13,75; 14,33 μ .

C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O(176,2)	ber.	gef.
C:	68,16 %	68,61 %
H:	6,86 %	7,08 %
N:	15,90 %	15,80 %

4.6.4. Darstellung von cis-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff analog Lit.⁴⁷⁾

Analog 4.2.2. Aus 2,8 g (16 mMol) Harnstoff erhielt ich 1,1 g gelbe, lichtempfindliche Kristalle. Ausbeute: 33 % d.Th.

Der Nitrosoharnstoff wurde ungereinigt weiterverarbeitet.

Eine Probe wurde aus Essigester/Petroläther Kp: 40-60° umkristallisiert.

Fp: 110-112° u.Zers.

IR-Banden: 2,92; 3,03; 3,12; 5,73; 5,86; 6,26; 6,74; 6,88; 7,15; 9,00; 9,68; 9,83; 10,72; 11,98; 12,81; 13,06; 13,29; 13,60; 14,47 μ .

$C_{10}H_{11}N_3O_2(205,2)$	ber.	gef.
C:	58,53 %	58,51 %
H:	5,40 %	5,32 %
N:	20,48 %	20,40 %

4.7. Umsetzung des cis- und trans-2-Phenylcyclopropyl-nitrosoharnstoffs.

4.7.1. In Methanol bei hoher Methylatkonzentration. 65,66.

Apparatur und Arbeitsweise entsprachen der Beschreibung unter 4.2.1. Vorgelegt wurden 10 ml $CH_3OH(p.a.)$, in denen 23 mg (1 mMol) Natriummetall aufgelöst waren. Zugetropft wurde eine Lösung von 205 mg (1 mMol) des Nitrosoharnstoffs in 8 ml $CH_3OH(p.a.)$ + 53,1 mg (0,5 mMol) o-Xylol als Standardsubstanz im Verlauf von 10-15 Minuten. Dann wurde 15 Minuten nachgerührt und 40 ml H_2O zur Lösung gegeben. Extrahiert wurde mit 3x 2 ml Pentan. Ehe die Probe gaschromatographisch untersucht wurde, dampfte ich das Pentan bei 40° ab und analysierte die zurückbleibende Mischung.

4.7.2. In Methanol bei niedriger Methylatkonzentration. 55,63.

Wie unter 4.7.1. beschrieben, jedoch wurde die Nitrosoharnstofflösung vorgelegt und die Methylatlösung zugetropft.

4.7.3. In Methanol mit schwachen Basen. 90,91,95,96,97,98,107

Zu 10 ml $CH_3OH(p.a.)$ + 0,5 mMol o-Xylol in denen 1 g Base suspendiert war, wurde auf einmal eine Lösung von 205 mg (1 mMol) des Nitrosoharnstoffs in 8 ml $CH_3OH(p.a.)$ gegeben. Da hier die Reaktionen länger dauerten und die Nitrosoharnstoffe lichtempfindlich waren, wurde unter Lichtausschluß gearbeitet. Das Ende der Reaktionen war am Verschwinden der gelben Farbe des Nitrosoharnstoffs und am Aufhören der N_2 -Entwicklung zu erkennen.

Ansatz	:	90	91	95	96	97	98	107
Reaktionsdauer:		0,5	0,5	15	40	1	80	8 Stunden

Ansatz 90 und 95 wurden in CH_3OD wiederholt. Dabei wurden 4 g KDCO_3 bzw. 4 g HCOONa in den Reaktionskolben gegeben und zu dem festen Salz eine Lösung von 0,82 g (4 mmol) trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff in 32 ml CH_3OD auf einmal hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion gab ich 160 ml H_2O hinzu und extrahierte mit 3x 8 ml Pentan. Diese Lösung wurde bei Ansatz 95 1x mit konzentrierter Sodalösung zur Entfernung von Ameisensäure gewaschen. Das Pentan wurde dann abgedunstet und die Restlösung in einer Mikroapparatur im Vakuum in eine -70° kalte Falle destilliert.

Ausbeute: 420 mg = 70 % d.Th.

Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen.

4.7.4. In Methanol mit schwachen Basen bei Anwesenheit von LiBr. 105, 108.

In 10 ml CH_3OH (p.a.) wurden 1,93 g (22 mmol) LiBr und danach 205 mg (1 mmol) Nitrosoharnstoff gelöst und dann 136 mg (2 mmol) HCOONa zugegeben, das ebenfalls völlig in Lösung ging. Nach Beendigung der Reaktion wurden 2 g KHCO_3 zur Reaktionslösung hinzugegeben und 30 Minuten am Rückfluß gekocht, um die entstandenen Cinnamylbromide zu solvolysieren. Nach dem Abkühlen gab ich 40 ml H_2O hinzu, filtrierte vom ungelösten KHCO_3 ab und arbeitete, wie unter 4.7.1. beschrieben, auf.

4.8. Gaschromatographische Analyse.

Methodik, siehe 4.3.

Gerät: "Perkin-Elmer F6"

Säulen: 50 m, Golaysäule mit Polypropylenglykol = 1G3

50 m, Golaysäule mit Polyphenyläther = 1G27

Trärgas: N_2 ; Detektor: Flammenionisationsdetektor

Eichung der Peakflächen.

Standard(1 mMol)	Substanz(1 mMol)	Peakflächenverhältnis Substanz/Standard
o-Xylol	trans-Cinnamylmethyläther	0,90
o-Xylol	Phenylallen	0,99
trans-Cinnamyl- methyläther	2-Phenylcyclopropyl- bromid	0,71

Relative Retentionszeiten t rel. (Siehe 4.3.)

Bedingungen:

Säule: 1G3; Temperatur: 140°; Eingangsdruck: 1,5 atü; Strömungsteilung: 1/200; Gasdurchfluß: 0,7 ml/min.

Substanz	t. rel.
o-Xylol (Standard)	1,00
Phenylallen	1,51
α -Phenylallylmethyläther	1,62
2-Phenylcyclopropylmethyläther(cis+trans)	2,38
cis-Cinnamylmethyläther	2,54
trans-Cinnamylmethyläther	3,42

Bedingungen:

Säule: 1G27; Temperatur: 180°; Eingangsdruck: 1,5 atü; Strömungsteilung: 1/200; Gasdurchfluß: 0,7 ml/min.

Substanz	t. rel.
Phenylallen	0,57
α -Phenylallylmethyläther	0,59
2-Phenylcyclopropylmethyläther(cis+trans)	0,78
cis-Cinnamylmethyläther	0,81
trans-Cinnamylmethyläther (Standard)	1,00
trans-2-Phenylcyclopropylbromid	1,10
cis-2-Phenylcyclopropylbromid	1,23

4.9. Vergleichssubstanzen.

Die Substanzen Phenylallen⁶³⁾, α -Phenylallylmethyläther⁶⁴⁾ und trans-Cinnamylmethyläther⁶⁵⁾ waren in unserem Labor vorhanden.

4.9.1. Darstellung von 2-Phenylcyclopropylmethyläther (cis+trans) analog Lit.⁶⁶⁾

In einer geschlossenen Apparatur, die während der Reaktion mit trockenem N_2 gespült wurde, wurden 200 ml frisch destilliertes Styrol auf -20° abgekühlt. Dazu gab ich 11,5 g (0,1 Mol) 1,1-Dichlordimethyläther, der frisch destilliert war und unmittelbar vor der Zugabe mit einem Stückchen blankem Natriummetall geschüttelt wurde. Zu dieser Lösung wurden in 1,5 Stunden unter Rühren 160 ml ätherische Methyllithiumlösung getropft, die aus 3,5 g (0,5 Mol) Lithium und 37 g (0,26 Mol) Methyljodid bereitet war. Dann ließ ich die Lösung auf -5° erwärmen und fügte 1000 ml H_2O hinzu. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit 4x 100 ml Äther gewaschen. Die vereinigten Extrakte wurden mit 3x 1000 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und der Äther bei 30° am Rotavapor abgezogen. Die zurückbleibende Lösung wurde an einer 10 cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

Fraktion 1: Kp: $25^\circ/0,7$ mm ca. 180 ml (Styrol)

Fraktion 2: Kp: $70,5^\circ/0,7$ mm 5,6 g (enthält noch 10 % Styrol)

Fraktion 2 wurde nochmals mit einer 5 cm-Vigreux-Kolonnen in 4 Fraktionen zerlegt. Die vierte Fraktion

Kp: $92,5^\circ/14$ mm; 1,2 g (8 % d.Th.)

war gaschromatographisch reiner 2-Phenylcyclopropylmethyläther, der sich gaschromatographisch nicht in die cis- und trans-Isomeren trennen ließ. Das Vorhandensein beider Isomeren geht jedoch aus dem NMR-Spektrum hervor.

NMR: 0,8-1,25 ppm (Multipllett); 1,6-2,2 ppm (Multipllett)

7,20 ppm (Singulett) im Verhältnis: 2/1/5. Bei 3,20 ppm

bzw. 3,31 ppm treten zwei Singulettts zweier verschiedener Methoxygruppen auf, die durch ein weiteres Multiplett von 3,0-3,5 ppm überlagert sind.

$C_{10}H_{12}O(148,2)$	ber.	gef.
C:	81,04 %	80,96 %
H:	8,16 %	8,15 %

4.9.2. Darstellung von 2-Phenylcyclopropylbromid (cis + trans) analog Lit.¹³⁾

25,2 g (0,09 Mol) 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan wurden in 220 ml Eisessig auf 50° erwärmt und dazu unter Rühren in 1 Stunde 58 g (0,8 g Atom) Zinkstaub in Portionen zugegeben. Dann wurde 80 Minuten bei 50° gerührt, abgekühlt, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und in 1000 ml kaltes H₂O gegeben. Ich extrahierte mit 4x 100 ml Äther und wusch die kombinierten Auszüge mit konzentrierter KOH bis die wässrige Phase alkalisch war. Dann wurde die ätherische Lösung mit 4x 500 ml H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und der Äther bei 30° am Rotavapor abgezogen. Das zurückbleibende Gemisch wurde an einer 10 cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

Fraktion 1: Kp: 32°/1 mm	1,9 g (Phenylcyclopropan)
Fraktion 2: Kp: 73,5°/1 mm	11,5 g

Fraktion 2 wurde nochmals fraktioniert.

Fraktion 1: Kp: 20-89°/4 mm	2 g
Fraktion 2: Kp: 90-91°/4 mm	9 g (51 % d.Th.)

Kp: 48-50°/0,15 mm⁶⁷⁾

$n_D^{27} = 1,5696$

$n_D^{25} = 1,5696^{67)}$

Fraktion 2 ist gaschromatographisch rein, zersetzt sich jedoch während der Gaschromatographie teilweise. Sie enthält die cis/trans-Isomeren im Verhältnis 2,5/1. (Komponente A: 71,5 %, Komponente B: 28,5 %)

$C_9H_9Br(197,1)$	ber.	gef.
C:	54,84 %	54,97 %
H:	4,61 %	4,62 %
Br:	40,55 %	40,60 %

Um festzustellen, welcher der beiden im Gaschromatogramm auftretenden Peaks das trans-Isomere war, solvolysierte ich das Bromidgemisch in CH_3OH . In 50 ml CH_3OH wurden 1,15 g (0,05 Mol) Natrium gelöst und dazu 493 mg (2,5 mMol) des Bromidgemisches gegeben. Diese Lösung wurde 360 Stunden am Rückfluß gekocht und, wie unter 4.7.4. beschrieben, aufgearbeitet. Es waren 3 % cis-Cinnamylmethyläther, 5 % α -Phenylallylmethyläther und 12 % trans-Cinnamylmethyläther entstanden. Die Komponente A war noch zu 63 % enthalten, das ist eine relative Abnahme von 12 %. Komponente B war noch zu 17 % enthalten, das entspricht einer relativen Abnahme von 40 %. Da das trans-Bromid das reaktivere Isomere sein muß²⁾, schreibe ich der Komponente B die trans-Konfiguration zu.

4.9.3. Darstellung von cis-Cinnamylmethyläther analog Lit.⁶⁵⁾

Aus cis-Cinnamylalkohol, Natriumamid und Methyljodid.

Ausbeute: 63 % d.Th.

Kp: $70,5^\circ/2$ mm $n_D^{21} = 1,5293$

IR-Banden: 3,34; 3,39; 3,45; 3,51; 3,58; 6,24; 6,20; 6,93; 8,36; 9,00; 9,10; 10,36; 10,88; 12,89; 14,25 μ

$C_{10}H_{12}O(148,2)$	ber.	gef.
C:	81,04 %	80,38 %
H:	8,16 %	7,96 %

Das Produkt enthielt 10 % trans-Cinnamylmethyläther, sonst aber keine weitere Verunreinigung.

4.9.4. Darstellung von $KDCO_3$.

10 g trockenes K_2CO_3 wurden in 10 ml D_2O gelöst und unter

Ausschluß von H_2O bei 70° ein getrockneter CO_2 -Strom in die Lösung geleitet. Dabei wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt. Nach 6 Stunden war das D_2O durch den CO_2 -Strom entfernt. Es wurden nochmals 10 ml D_2O zugegeben und weitere 3 Stunden bei 70° CO_2 eingeleitet. Danach wurde das ausgefallene KDCO_3 durch Erhitzen in Lösung gebracht, 1 Stunde bei 70° CO_2 eingeleitet und das erneut ausgefallene KDCO_3 durch Erhitzen gelöst. Nach Hinzufügen von 10 ml D_2O wurde noch 5 Stunden CO_2 eingeleitet. Dann wurde das D_2O bei 70° mit dem CO_2 -Strom in eine -70° kalte Falle getrieben, bis die Kristalle trocken waren. Das KDCO_3 wurde unter trockener CO_2 -Atmosphäre abgesaugt und mit 2x 5 ml absolutem Tetrahydrofuran gewaschen. Ausbeute: 12 g

5. Anhang. Belichtung von Cyclopropylazid.

Bei der Belichtung des Cyclopropylazids sollte unter Eliminierung von N_2 das Cyclopropylnitren entstehen.⁶⁸⁾ Die Reaktionen des entsprechenden Carbens, des Cyclopropylcarbens, führen zu Cyclobuten (60-67 %) und unter Fragmentierung zu Äthylen und Acetylen (10-13 %) als Reaktionsprodukten.⁶⁹⁾ Die Frage ist interessant, ob das Cyclopropylnitren ähnlich wie das Cyclopropylcarben unter Einschiebung in die benachbarte C-C-Bindung zu einem dem Cyclobuten entsprechenden 1-Azacyclobuten (Azetin) reagiert. Diese Verbindung ist noch unbekannt.

186 mg (2,25 mMol) Cyclopropylazid und 2 mMol Cyclohexan als Standard wurden in 5 ml Pentan gelöst und in einem Quarzgefäß mit einem Hg-Niederdruckbrenner bei 15° bestrahlt. Nach 15 Stunden war die N_2 -Entwicklung zu Ende.

Erwartet: 50,6 ml N_2

Entwickelt: 48 ml Gas

Das entstehende Gas wurde durch 2 ml 2n NaOH(p.a.) geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde diese Lösung auf 100 ml verdünnt, zur Entfernung eventuell enthaltener Amine kurz auf 90° erhitzt und durch Titration nach Liebig die Menge des entstandenen HCN bestimmt. Sie betrug 5,8 % HCN. (Bezogen auf

das eingesetzte Cyclopropylazid). Das entwickelte Gas enthielt 9 % Äthylen. (Bezogen auf Cyclopropylazid). Die Ausbeute an Äthylen wurde gaschromatographisch im Vergleich mit authentischem Äthylen ermittelt. (Siehe 4.3., Daten für Allen). Die Pentanphase gelangte ohne weitere Aufarbeitung zur gaschromatographischen Analyse. (Siehe 4.3.) Sie enthielt als einzige unter 120° flüchtige Substanz 51,5 % nicht umgesetztes Cyclopropylazid. Desweiteren enthielt die flüssige Phase ca. 15 % Polymeres, das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückblieb. Weitere 14 % Polymeres waren während der Reaktion ausgefallen und konnten durch Filtration isoliert werden. (Die Ausbeuten an polymeren Produkten sind auf Cyclopropylnitren bezogen.) Beide polymeren Substanzen lösten sich nicht in 2n HCl, das pentanlösliche Polymere ergab mit benzolischer Pikrinsäure kein Pikrat.

Das Cyclopropylnitren fragmentiert zu ca. 10 % zu Äthylen und HCN. Die Reaktion entspricht der Fragmentierung des Cyclopropylcarbens in Äthylen und Acetylen. 1-Azacyclobuten oder ein Isomeres entsteht nicht. Der Rest der Ausbeute sind polymere Produkte, die keine basischen Eigenschaften haben. Die nur ca. 50 %ige Umsetzung des Cyclopropylazids ist darauf zurückzuführen, daß sich die entstehenden Polymeren auf der Wand des Belichtungsgefäßes niederschlagen und das Eindringen des Lichtes verhindern. Die fast quantitative Gasausbeute beruht auf enthaltenem Pentandampf.

6. Literaturverzeichnis.

- 1) E.I. Corey, R.F. Atkinson
J. Org. Chem. 29, 3703 (1964)
- 2) C.H. De Puy, L.G. Schnack, I.W. Hausser, W. Wiedemann
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4007 (1965)
- 3) H. Schütte
Diplomarbeit, Marburg 1965
- 4) R.B. Woodward, R. Hoffmann
J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965)
- 5) H.C. Longuett-Higgins, E.W. Abrahamson
ibid. 87, 2045 (1965)
- 6) K. Fukui
Tetrahedron Lett. 1965, 2009
- 7) W. Kirmse, W. Weisheit
unveröffentlicht
- 8) J. Hine
Reaktivität und Mechanismus, Georg Thieme-Verlag,
Stuttgart, 1960
- 9) E.S. Gould
Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, 1962
- 10) J.D. Roberts, V.C. Chambers
J. Amer. Chem. Soc. 73, 3176, 5034 (1951)
- 11) E.F. Cox, M.C. Caserio, M.S. Silver, J.D. Roberts
ibid. 83, 2719 (1961)
- 12) C.H. De Puy,
141st National Meeting of the American Chemical Society,
Washington, D.C., March 1962, page 1
- 13) J.A. Landgrebe, D.E. Applequist
J. Amer. Chem. Soc. 86, 1536 (1964)
- 14) J. Sonnenberg, S. Winstein
J. Org. Chem. 27, 748 (1962)

- 15) P.S. Skell, S.R. Sandler
J. Amer. Chem. Soc. 80, 2024 (1958)
- 16) S.J. Cristol, R.M. Sequeira, C.H. De Puy
ibid. 87, 4007 (1965)
- 17) P. Pettit
ibid. 82, 1972 (1960)
- 18) R. Huisgen
Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 19) L.P. Hammet
Physical Organic Chemistry, New York, 1940, page 294
- 20) I.W. Baker, K.E. Cooper, C.K. Ingold
J. Chem. Soc. (London) 1928, 426
- 21) J.D. Roberts, R.H. Mazur
J. Amer. Chem. Soc. 73, 2512 (1951)
- 22) H. Rinkler
Dissertation, Marburg 1964
- 23) P. Lipp, J. Buchkremer, H. Seeles
Liebigs Ann. 499, 1 (1932)
- 24) N. Kishner
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 37, 316 (1905)
- 25) D.E. Applequist, G.F. Fanta
J. Amer. Chem. Soc. 82, 6393 (1960)
- 26) I.E. Hodgkins, R.I. Flores
J. Org. Chem. 28, 3356 (1963)
- 27) H. Hart, R.A. Martin
J. Amer. Chem. Soc. 82, 6362 (1960)
- 28) P. Lipp, C. Padberg
Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1316 (1921)
- 29) H.C. Brown, R.S. Fletcher, R.B. Johannesen
J. Amer. Chem. Soc. 73, 212 (1951)
- 30) J.H. Cromwell, M.A. Graff
J. Org. Chem. 17, 414 (1952)

- 31) P. von R. Schleyer, R.D. Nicholas
J. Amer. Chem. Soc. 83, 182 (1961)
- 32) C.H. De Puy, L.R. Mahoney
ibid. 86, 2653 (1964)
- 33) E.A. Werner
J. Chem. Soc. (London) 115, 1093 (1919)
- 34) F. Arndt, J. Amende
Angew. Chem. 43, 444 (1930)
- 35) W. Kirmse, G. Wächtershäuser
unveröffentlicht
- 36) A. Hantzsch, M. Lehmann
Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 897 (1902)
- 37) T.K. Tandy, Jr., W.M. Jones
J. Org. Chem. 30, 4257 (1965)
- 38) W.M. Jones, M.H. Grasley, D.G. Baarda
J. Amer. Chem. Soc. 86, 912 (1964)
- 39) M.H. Grasley
Dissertation, Univ. of Florida 1963
- 40) W.M. Jones, J.W. Wilson, Jr.,
Tetrahedron Lett. 21, 1587 (1965)
- 41) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1963, S. 505
- 42) J. Thiele
Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2522 (1911)
- 43) C.G. Swain, C.B. Scott
J. Amer. Chem. Soc. 75, 141 (1953)
- 44) R. Huisgen
Angew. Chem. 72, 359 (1960)
- 45) P. Lipp, J. Buchkremer, H. Seeles
Liebigs Ann. 499, 13 (1932)
- 46) A.T. Blomquist, D.J. Connolly
J. Org. Chem. 26, 2573 (1961)

- 47) W.M. Jones, M.H. Grasley, W.S. Brey, Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 85, 2754 (1963)
- 48) I. Marx, L. Marx-Moll
Ber. 87 1499 (1954)
- 49) W.T. Olson et al.
J. Amer. Chem. Soc. 69, 245↑ (1947)
- 50) L. Henry
Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 455 (1872)
- 51) V.A. Slabey
J. Amer. Chem. Soc. 74, 4928 (1952)
- 52) W. Kirmse, B.G. von Wedel
Liebigs Ann. 676, 1 (1964)
- 53) J.D. Roberts, V.C. Chambers
J. Amer. Chem. Soc. 73, 3176 (1951)
- 54) D.E. Applequist, D.F. O'Brien
ibid. 85, 743 (1963)
- 55) H. Adkins, G. Krsek
ibid. 71, 3051 (1949)
- 56) G. Gustavson, M. Demjanoff
J. prakt. Chem. (2) 38, 202 (1888)
- 57) M.O. Forster, H.E. Fierz
J. Chem. Soc. (London) 93, 1177 (1908)
- 58) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer
Chem. Ber. 91, 2330 (1958)
- 59) R.L. Shriner, R.C. Fuson
Identification of Organic Compounds,
John Wiley and Sons, 1948, page 178
- 60) A. Burger, W.L. Yost
J. Amer. Chem. Soc. 70, 2198 (1948)
- 61) E.N. Trachtenberg, G. Odian
ibid. 80, 4015 (1958)

- 62) J. Weinstock
J. Org. Chem. 26, 3511 (1961)
- 63) L. Skattebøl
Act. Chim. Scand. 17, 1683 (1963)
- 64) G. Valkanas, E.S. Waight, J. Weinstock
J. Chem. Soc. (London) 1963, 4248
- 65) H. Beaufour
Bull. soc. chim. France IV 11, 648 (1912)
- 66) U. Schöllkopf, J. Paust
Chem. Ber. 98, 2221 (1965)
- 67) D. Seyferth, H. Yamazaki, D.L. Alleston
J. Org. Chem. 28, 703 (1963)
- 68) W. Lwowski, G.T. Tisue
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4022 (1965)
- 69) W. Kirmse
Carbene Chemistry, Academic Press Inc., New York 1964
page 58

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 1965 bis
Februar 1966 im Chemischen Institut der Philipps-
Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse,
danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen
und die stets gewährte wissenschaftliche Anleitung
und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Am 24. Februar 1939 wurde ich als erstes Kind des Schlossers Heinrich Schütte und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Stein, in Kassel geboren.

Die Volksschule besuchte ich vom Frühjahr 1946 bis Ostern 1950 in Kassel-Bettenhausen. Von 1950 bis 1959 war ich Schüler des Realgymnasiums "Goethe-Schule" in Kassel. Am 7. März 1959 legte ich dort die Reifeprüfung ab und immatrikulierte mich am 5. Mai 1959 an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Naturwissenschaften. Das Diplomchemiker-Vorexamen bestand ich am 30./31. Oktober 1961. Am 11. Juni 1963 legte ich das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Von Juli 1963 bis Februar 1965 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Kirmse an. Seit dem 1. Oktober 1964 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer an der Philipps-Universität Marburg waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bär, Dimroth, Hafner, Hünig, Kautzky, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Richter, Schmid, Schmidt, Walcher, Witt, Witzel.

